Série A, nº 4217
Nº d'ordre :
5068

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Philippe AUBRUN

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude de dérivés de la phényl-2 indanedione-1,3

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 18 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. NORMANT *Président*
RIGAUDY, CADIOT *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1964

Série A, nº 4217
Nº d'ordre :
5068

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Philippe AUBRUN

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude de dérivés de la phényl-2 indanedione-1,3

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 18 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. NORMANT *Président*
RIGAUDY, CADIOT *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mme COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathémat.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ...	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathémat. II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique II Thermod. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPÈS	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chim
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay)

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales.
BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Étude des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physicochimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique
ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
FRANC	T	Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiol. animale (Orsay).
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J JULLIEN		Chim. (S.P.C.N.) (Orsay).
MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Phys. (E.N.S.) (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Math. (E.N.S. féminine).
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELÈS		Physique (S.P.S.C.N.)
AMAT		Physique (P.C.B.).
AUBOIN		Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL		Physique nucl. et radioactivité.
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL		Physique (M.G.P.) (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique Propédeutique (Orsay).
D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay).
FURON		Géologie (S.P.C.N.).
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVÈS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUILBERT		Physique (C.U.S., Orléans).
HUPE		Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE		Chimie (P.C.B.).
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théoriq. des fluides.
ROUBINE		Électronique.
SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
UEBERSFELD	T	Électronique.
YVON	T	Théories physiques.

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE
ET DE MON GRAND-PÈRE JULES AUBRUN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549214_0054

A Monsieur le Professeur Charles DUFRAISSE
Membre de l'Institut

A Monsieur le Professeur Jean RIGAUDY

En témoignage de profonde et respectueuse gratitude

A MON PÈRE

A MA FEMME

En témoignage de ma très vive affection

Le présent travail a été exécuté dans le laboratoire de chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie sous la direction de M. le Professeur Jean Rigaudy. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance : non seulement, il m'a fait profiter de son savoir étendu tant dans le domaine de la théorie que dans celui, connexe, de l'expérience, mais il a su également m'apporter, avec son enthousiasme, le réconfort de son amicale compréhension.

Je tiens aussi à exprimer tout spécialement la gratitude et l'affectueux respect que j'ai envers M. le Professeur Charles Dufraisse, Membre de l'Institut. Par ses précieux conseils, j'ai pu bénéficier, à mon tour, de l'enseignement et de la formation que mes prédécesseurs ont si justement appréciés. En outre, c'est sans doute grâce à l'aide morale qu'il m'a prodiguée ces derniers temps que j'ai pu résoudre un délicat problème.

Il m'est agréable, aussi, d'adresser mes vifs remerciements à M. le Professeur A. Étienne qui, après avoir accepté d'être mon parrain au Centre National de la Recherche Scientifique, s'est régulièrement intéressé à mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à M. le Professeur Normant qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et à M. le Professeur Cadiot pour avoir bien voulu accepter de siéger à ce jury.

C'est à mes camarades que je dois d'emporter du laboratoire le souvenir excellent d'un séjour où a toujours régné la plus franche cordialité ; je ne l'oublierai pas. Je remercie plus particulièrement tous ceux qui m'ont aidé directement, en faisant des déterminations spectrométriques ou en préparant certaines matières premières.

Thèse de Paris, 1964

Laboratoire de Chimie Organique de l'École Supérieure de physique et chimie Industrielles
(Professeur J. Rigaudy)
10, rue Vauquelin, Paris 5e

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE DÉRIVÉS DE LA PHÉNYL-2 INDANEDIONE-1,3

Par

Philippe AUBRUN

INTRODUCTION

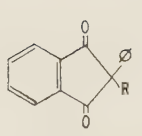
Dans le cadre de recherches effectuées au laboratoire sur l'autoxydation des cétones énolisables, nous avons entrepris d'étudier le comportement à l'oxygène de la phényl-2 indanedione-1,3, 1. *On sait qu'en général l'autoxydation d'un tel composé doit conduire à la formation, au moins intermédiaire, d'un hydroperoxyde. Or le composé* 1 *ne nous a pas donné de corps peroxydique, mais un composé unique,* 3, *déjà connu* [1] [2]. *L'absence de corps peroxydique et l'obtention de* 3, *produit du doublement au C 2 du radical correspondant à* 1, *résulte probablement de la stabilisation de ce radical par résonance. De plus, en autoxydant* 1 *dans la pyridine en présence d'une quantité catalytique de* Cu_2Br_2, *nous avons pu isoler, à côté de* 3, *un autre composé,* 4, *toutefois avec un faible rendement (2-3 p. 100). Il était souhaitable de chercher à établir la structure du nouveau composé* 4, *et cette étude a pu être entreprise lorsque nous avons observé que 3 se transformait totalement en* 4 *(Rdt : 95 p. 100) par un simple chauffage à la fusion (240°). Un tel réarrangement thermique intégral est suffisamment exceptionnel pour constituer, en outre, un motif supplémentaire pour étudier le produit nouveau.*

En raison de son mode de formation dans l'autoxydation de 1, *le composé* 4, *isomère de* 3, *devait vraisemblablement résulter du doublement de deux formes limites du radical correspondant à* 1. *Certaines considérations nous ont amené, tout d'abord, à limiter à deux,* 4a *et* 4b, *le nombre des structures possibles pour* 4. *Ces structures ne diffèrent, d'ailleurs, que par les points d'insertion sur un noyau benzénique (en ortho ou en para) de deux groupes indanedione, mono- et disubstituée.*

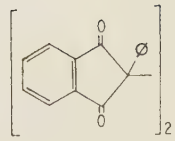
La démonstration de structure a été effectuée par une oxydation progressive. Dans les conditions utilisées, le cycle de l'indanedione disubstituée s'avérait beaucoup plus résistant que le cycle de l'indanedione monosubstituée : il nous a, par suite, été possible de séparer celui-ci du reste de la molécule et de le remplacer par une fonction acide carboxylique. La dégradation est effectuée en deux étapes, la première conduisant à un acide α-dicétonique ; on aboutit dans une deuxième étape à un second acide pour lequel la structure 7 *a été démontrée de plusieurs façons. Une première voie revenait à le transformer en phtaloylène anthrone,* 8. *Une seconde voie consistait à dégrader par oxydation le diacide* 9, *provenant de l'hydrolyse alcaline de* 7, *en acide o.benzoylbenzoïque. Ces résultats conduisaient évidemment à attribuer au composé primitif la structure* 4a *plutôt que* 4b. *De même, on pouvait envisager la structure* 5 *pour l'acide présentant un groupement α-dicétonique, produit primaire de l'oxydation de* 4.

[1] F. Nathanson, *Chem. Ber.*, 1893, **26**, 2576.

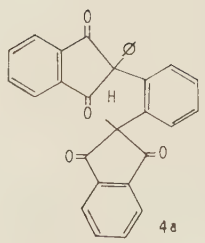
[2] D. Radulescu et F. Barbulescu, *Bull. Soc. Chim. România*, 1938, **20**, 29.



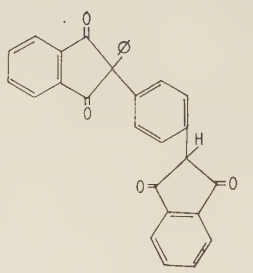
1 R = H
2 R = CH_2OH



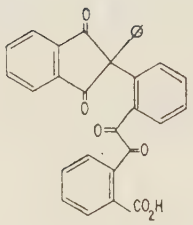
3

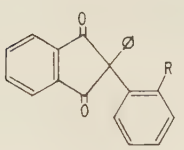


4a

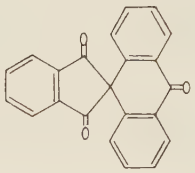


4b

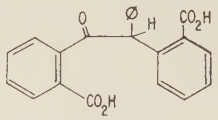




6 R = H
7 R = CO_2H

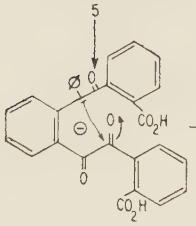


8

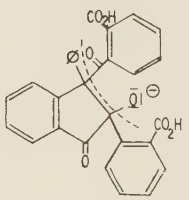


9

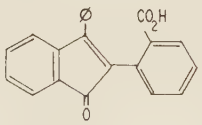
5



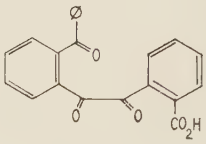
10



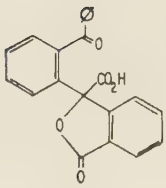
11



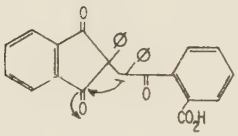
12



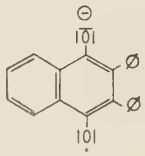
13



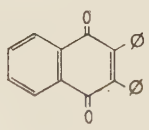
14



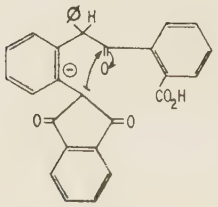
15



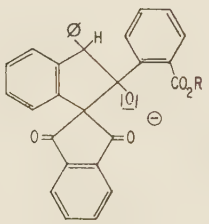
16



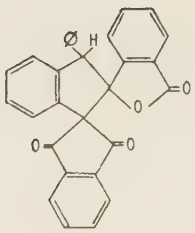
17



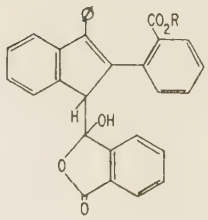
18
R = H ou CH_3



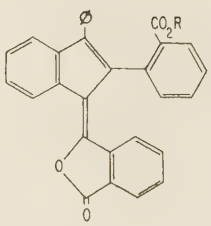
19
R = H ou CH_3



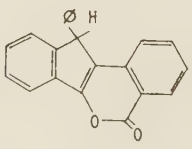
20



21 R = H
22 R = CH_3



23 R = H
24 R = CH_3



25

Au cours des réactions précédentes, nous avons mis en évidence, à plusieurs reprises, la très grande sensibilité à l'hydrolyse du cycle indanedione disubstituée. Nous l'avons d'ailleurs vérifiée sur un modèle simple, la diphénylindanedione, 6. *Cette sensibilité est responsable des curieuses transformations subies en milieu alcalin par l'acide* 5, *par le déhydrodimère* 3 *et également par son produit de transposition thermique, le déhydrodimère* 4.

1° *La simple dissolution de l'acide* 5 *dans la soude N le dégrade principalement en un monoacide orangé,* 12, *dérivé de la diphénylindone. Une hydrolyse alcaline du cycle de l'indanedione* 5 *permet d'expliquer la genèse de cet acide* 12 *: le diacide transitoire ainsi formé peut en effet donner naissance à un carbanion,* 10, *qui, par condensation intramoléculaire sur un carbonyle activé de l'α-dicétone, donne le cétol intermédiaire* 11. *Par perte d'acide phtalique, ce dernier s'aromatise en acide orangé* 12.

C'est par des réactions d'oxydation que nous avons montré que le nouvel acide avait la structure 12. *L'une de ces oxydations,* via *l'ozonide cristallisé de* 12, *a permis de noter un réarrangement benzilique particulièrement aisé. En effet, la réduction de cet ozonide en milieu acétique ne conduit pas à l'acide possédant un groupement α-dicétonique,* 13, *normalement attendu, mais à son produit de réarrangement benzilique, l'acide* 14.

2° *Un même type de mécanisme peut être invoqué pour expliquer la dégradation alcaline en présence d'air du déhydrodimère* 3 *en acide phtalique et diphényl-2,3 naphtoquinone-1,4,* 17. *Mais ici, c'est sur un carbonyle du cycle intact du second motif indanedione disubstituée que se condense le carbanion provenant de l'ouverture du premier motif (schéma* 15*) : après réarrangement des liaisons et oxydation, on obtient la naphtoquinone* 17. *Il nous a été possible d'isoler, dans cette réaction, un composé cristallisé, un intermédiaire violet, qui doit être la naphtosemiquinone* 16.

3° *Une réaction également très simple, la dissolution du déhydrodimère* 4 *dans les alcalis, transforme profondément ce dernier. Les trois produits principaux qu'on recueille résultent de la condensation d'un carbanion dérivé de la monoarylindanedione de* 4 *sur un autre carbonyle ; la possibilité d'une telle condensation a été vérifiée par la réaction de* 1 *en milieu alcalin sur le formaldéhyde, ce qui conduit au composé d'addition* 2. *Avec le déhydrodimère* 4, *on peut ainsi envisager une cyclisation de l'acide d'ouverture du déhydrodimère (schéma* 18*) pour donner le cétol* 19, *dont l'évolution ultérieure mène aux composés* 20, 21 *et* 22. *Le produit neutre* 20 *résulte de la lactonisation de* 19 *; les acides* 21 *et* 22 *proviennent de l'ouverture du cycle disubstitué de l'indanedione* 19 *suivie de déshydratation : nous les avons représentés ici sous la forme δ-lactol qu'ils présentent, semble-t-il, à l'état cristallisé.*

Ces trois structures ont été établies par spectrographie IR, par leur facile déshydratation dans les composés 23 *et* 24 *qu'on oxyde ensuite, et par autoxydation. L'autoxydation de l'acide-ester* 22, *destinée à localiser la double liaison dans le cycle indénique, conduit à deux résultats différents suivant le milieu : l'acide* 12 *ou l'isocoumarine* 25. *On présente une interprétation de ces résultats.*

Ce travail est présenté en trois chapitres :

1° Sur un déhydrodimère de la phényl-2 indanedione-1,3.

2° Passage à un nouvel acide dérivé de la diphénylindone.

3° Transformations en milieu alcalin de deux déhydrodimères de la phénylindanedione.

CHAPITRE PREMIER

SUR UN DÉHYDRODIMÈRE DE LA PHÉNYL-2 INDANEDIONE-1,3

On sait depuis les travaux de Dufraisse, Étienne et Rigaudy [3] que l'autoxydation des cétones énolisables, *1* (*) conduit en général à la formation d'un hydroperoxyde, *4*, dont on n'isole le plus souvent que les produits de décomposition, *5*.

Il est maintenant généralement admis qu'une telle réaction est de nature radicalaire [4]. On estime que, dans un premier temps, la molécule *1* perd un atome d'hydrogène situé en α de la fonction carbonylée, à la suite d'une scission homolytique avec formation du radical *2*. Dans un deuxième temps, ce dernier réagit sur une molécule d'oxygène, ce qui conduit au radical peroxy *3*. Enfin, et c'est le troisième temps, l'action de *3* sur une autre molécule de cétone *1* produit l'hydroperoxyde *4* et le radical *2* dont la régénération permet le développement de la réaction qu'on peut ainsi classer parmi les réactions en chaîne.

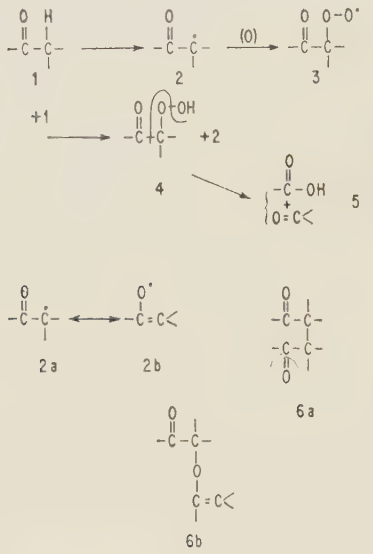
Lorsque le radical *2* est stabilisé [5] par résonance (ici, par exemple, il est représenté comme un hybride entre les formes *2a* et *2b*), il a souvent plus tendance à

[3] Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Rigaudy, *Bull. Soc. Chim. France*, **1948**, 804.

(*) La numérotation des formules recommence à chaque chapitre.

[4] C. Walling, *Free Radicals in Solution*, Wiley éd., New York, 1957, chapitre IX.

[5] A. G. Davies, *Organic Peroxides*, Butterworths éd., Londres, 1961, 13.



réagir sur lui-même qu'à donner l'hydroperoxyde *4* ou ses produits de décomposition, *5*. On obtient alors un ou plusieurs produits de doublement (dans notre exemple : symétrique *6a* ou dissymétrique *6b*) du radical réagissant sous ses diverses structures limites, *2a* et *2b*.

Autoxydation de la phényl-2 indanedione-1,3, *7* (*)

La phényl-2 indanedione-1,3, *7*, est un composé présentant une tautomérie entre les formes β-dicétonique, *7a*, incolore, et hydroxy-3 indone, *7b*, rouge. A l'état cristallisé, seule la forme *7a*, incolore, est stable à la température ordinaire. Mais lorsqu'on la dissout dans les solvants polaires, il se développe une coloration rouge qui atteste la présence de la forme énolique *7b*.

Nous avons entrepris d'étudier l'autoxydation de la phénylindanedione dans des solvants polaires tels que l'éthanol ou l'éther éthylique. Dans ces conditions, la décoloration de la liqueur, indice de la fin de la réaction, ne survient qu'au bout d'un temps très long, de l'ordre de quelques centaines d'heures. De plus la liqueur ne contient pas de peroxydes (test négatif à l'iodure de potassium acétique) et l'on n'en isole qu'un produit déjà décrit comme étant le bis (phényl-2 indanedione-1,3 yle-2), *8*, F : 240°-242° (Rdt : 50-60 p. 100) [1] [2] ; ce produit a été identifié à celui qui provient du doublement de la bromo-2 phényl-2 indanedione-1,3 en présence de cuivre [1] ; de plus, la structure de ce composé qui ne présente pas d'hydrogène mobile, s'est trouvée confirmée par ses spectres UV et IR où il n'apparaît pas trace de squelette indone et où les seuls carbonyles sont ceux d'une indanedione. L'obtention du produit *8* dans l'autoxydation de *7* résulte du doublement symétrique du radical phénylindanedionyle *10* sous sa forme limite *10a* : elle relève du mécanisme de duplication mentionné plus haut et tient probablement à la stabilisation par résonance du radical *10* pour lequel les formules limites (*10a* ... *10d'*) peuvent être envisagées.

La réaction est, par contre, infiniment plus rapide quand on l'effectue dans la pyridine en présence de quantités catalytiques de Cu_2Br_2, suivant une technique appliquée par Kharasch et Sosnovsky [8] au doublement de nitriles. La décoloration ne demande plus que quelques minutes et l'on isole alors, à côté du composé *8* (Rdt : 60 p. 100), un second produit nouveau, incolore, F : 334°-335°, *9*, en faible quantité toutefois (Rdt : 2-3 p. 100). Précisons ici, la raison en apparaîtra au paragraphe suivant, que la réaction conduisant au produit nouveau et sa séparation ont été menées à une température qui n'a jamais dépassé 50°.

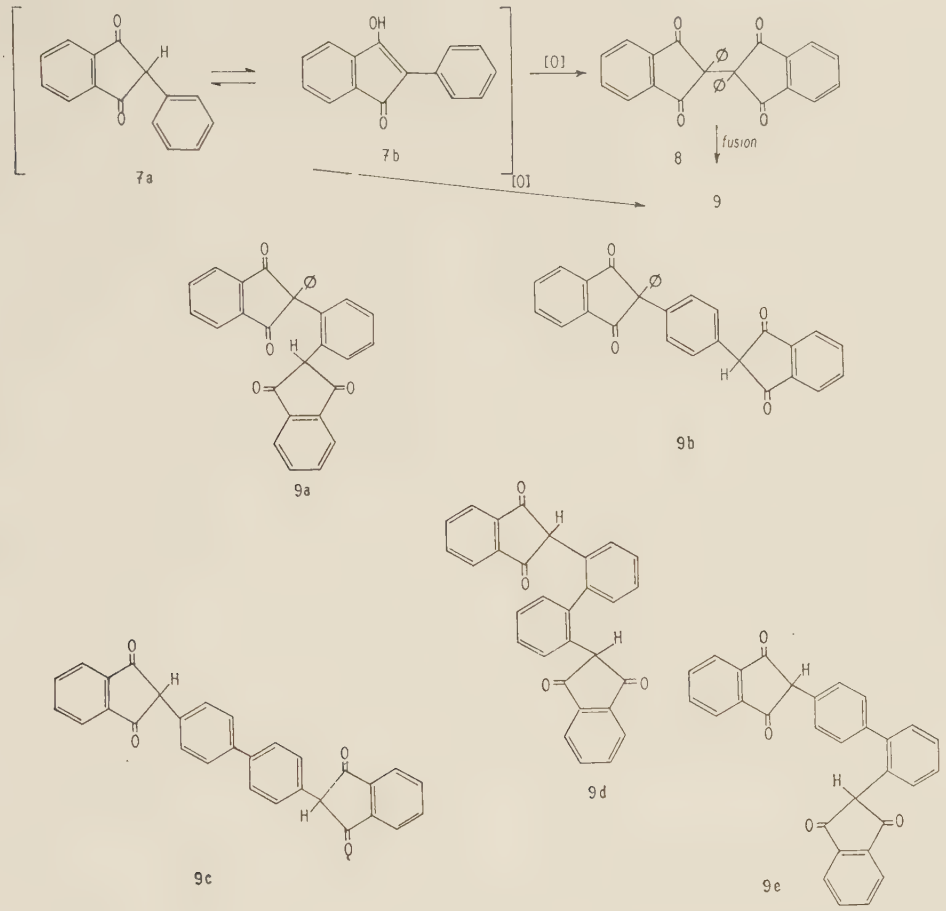
Préparation du produit nouveau *9*

Lors de la détermination du point de fusion instantané du composé *8* par la méthode du bloc de Maquenne, il ne nous a pas échappé que la substance se resolidifiait après fusion en un produit différent du composé *8* ; ce produit s'avérait identique au composé *9* provenant de l'autoxydation (pas de dépression du point de fusion en mélange, identité des spectres UV et IR). Nous avons ensuite constaté que cette réaction qui s'effectue intégralement et sans variation de poids, par simple chauffage à la fusion, permettait d'obtenir le produit nouveau *9* à partir de *8* avec un rendement atteignant 95 p. 100. Il est rare, notons-le en passant, qu'une réaction effectuée à une telle température se fasse avec un rendement quasi-quantitatif en produit pur.

Nous avons, de plus, vérifié que cette transformation effectuée sur *8* en l'absence de solvant, ne se produisait pas à une température inférieure à celle de la fusion de *8* : on peut donc affirmer que, dans l'autoxydation de la phénylindanedione, le composé *9* s'est formé par un processus distinct de celui de la réaction thermique, donc parallèlement au produit de doublement *8*.

(*) Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une brève communication devant la Société Chimique de France [6] et d'une note aux Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences [7].

[6] J. RIGAUDY et Ph. AUBRUN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 10.
[7] J. RIGAUDY et Ph. AUBRUN, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **254**, 2372.
[8] M. S. KHARASCH et G. SOSNOVSKY, *Tetrahedron*, 1958, **3**, 97.



Étude théorique du produit nouveau *9*

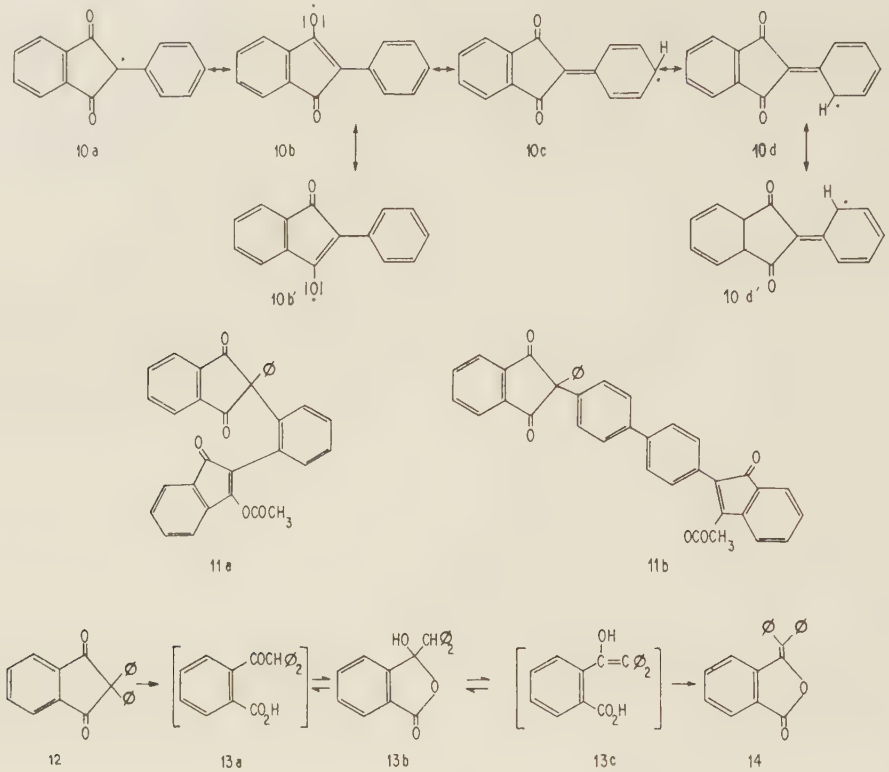
D'après les données analytiques et la masse moléculaire, déterminée selon Rast, le composé *9* est un isomère du produit de doublement *8*.

Étant donné qu'on le recueille dans l'autoxydation catalysée de la phénylindanedione, il doit résulter, de même que le produit *8*, du doublement du radical mésomère phényl-2 indanedione-1,3 yle-2, *10*, qui se forme très vraisemblablement par arrachement d'un électron (oxydation) à l'anion mésomère de la phénylindanedione. Cette oxydation est assurée par l'ion cuivrique Cu^{2+} qui provient de l'oxydation de Cu^{+} par l'oxygène de l'air ; l'ion Cu^{2+} se trouve ensuite réduit en Cu^{+} par l'anion de la phénylindanedione et régénère ainsi le catalyseur primitif. De même que pour l'anion correspondant, on peut envisager pour le radical *10* quatre formes limites essentiellement différentes : *10a*, *10b*, *10c*, *10d* ; il est évident, comme nous l'avons déjà signalé, que le doublement de *10* sous la forme *10a* conduit au produit *8*. Dans ces conditions, le composé *9* doit procéder d'une union de deux formes limites du radical *10* dont l'une au moins n'est pas *10a* : on dénombre 9 possibilités.

L'étroite analogie entre les spectres UV des composés *8* et *9*, et surtout l'absence d'absorption dans le proche UV (première bande de *9*, dans l'éthanol : λ max. 3 420 Å, log ε 2,8), n'est pas compatible avec la présence d'un noyau indone dans le produit *9*. Cela conduit à éliminer la participation au doublement de la forme limite *10b* qui conduirait à un composé coloré. Une telle hypothèse est en accord avec la similitude constatée, dans le spectre IR de *9* et dans ceux de *7* et *8*, entre les régions de vibration de valence du carbonyle : on y voit toujours un couple de deux bandes, fréquent chez les cyclopentanones [9], la moins intense absorbant à la fréquence la plus élevée [*7*, ν : 1 733 et 1 709 cm^{-1} ; *8*, ν : 1 745 et 1 710 cm^{-1} ; *9*, ν : 1 745 et 1 700 cm^{-1}] (*).

[9] R. N. JONES et C. SANDORFY, *Chemical Applications of Spectroscopy* in *Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, p. 487, Interscience éd. New York, 1956.

(*) Pour permettre des comparaisons entre les spectres IR de ces produits généralement peu solubles, tous ces spectres ont été pris à l'état de poudre en suspension dans l'huile de vaseline.



Le doublement doit donc se produire entre deux formes limites au carbone telles que *10a*, qui peut intervenir une fois, ou bien *10c* ou *10d*, pouvant intervenir chacune une ou deux fois. Avec ces deux dernières formules, par suite du caractère dihydrobenzénique des motifs, il est normal de s'attendre à ce qu'une aromatisation suive immédiatement la soudure, et qu'il se forme un composé stable de structure *9a* ... *9e*. Il reste ainsi cinq possibilités.

Dérivé acétylé de *9*

Le composé *9* est une cétone énolisable. Il se dissout dans la potasse méthanolique en donnant une coloration rouge, et une rapide acidification le régénère, du moins en partie (en ce qui concerne l'action prolongée des alcalis, les transformations complexes qu'elle provoque seront développées dans le 3e chapitre). Toutefois, la méthode de Zéréwitinoff ne permet pas de préciser avec sûreté le nombre d'hydrogènes mobiles : les résultats obtenus varient sensiblement d'une opération à l'autre, peut-être en raison de la très faible solubilité du composé *9* dans les solvants organiques.

La difficulté peut être tournée en préparant un dérivé de la forme énol : le composé *9* réagit avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de potassium suivant la technique qui permet d'acétyler la forme énolique de la désoxybenzoïne [10]. On obtient ainsi un dérivé monoacétylé, légèrement jaune, dont le spectre IR présente simultanément les bandes de l'indanedione ($\nu_{C=O}$: 1 745 et 1 720 cm^{-1}), celle d'un acétate de vinyle [11] ($\nu_{C=O}$: 1 775 cm^{-1}) et celle d'une double liaison éthylénique ($\nu_{C=C}$: 1 635 cm^{-1}). Ceci prouve que l'on a bien affaire à un acétate d'énol et non à un dérivé acétylé au carbone. Cependant, le fait important est que ce dérivé monoacétylé a un indice d'hydrogène mobile nul. On peut, en effet, en déduire que le composé *9* n'a qu'un seul hydrogène mobile, ce qui exclut les formules hypothétiques *9c*, *9d* et *9e*.

Le doublement du radical est donc un doublement dissymétrique intervenant entre un motif *10a* et l'un ou l'autre des motifs apportant un hydrogène mobile, *10c* ou *10d*. Cela limite maintenant à deux, *9a* et *9b*, les structures possibles pour le composé *9*. Parallèlement, le dérivé acétylé, *11*, peut être représenté par *11a* ou *11b*.

Principe de l'étude chimique

Afin de choisir entre ces deux hypothèses, il devenait nécessaire de recourir à la dégradation.

Les formules *9a* et *9b* peuvent être considérées comme

[10] R. P. BARNES, S. R. COOPER, V. J. TULANE et H. DELANEY, *J. org. Chem.*, 1943, **8**, 153.

[11] P. YATES et J. A. WEISBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2950.

résultat de la substitution d'un noyau benzénique en des points différents (ortho et para) par deux groupements : un phényl-2 indanedione-1,3 yle-2 et un indanedione-1,3 yle-2. Le principe de la dégradation consiste à éliminer l'un et l'autre des groupements *o*.phtaloylènes [*o*. — CO — C_6H_4 — CO —] pour ne plus conserver que leur point d'insertion sur le noyau benzénique dont il vient d'être question. L'identification du produit restant doit permettre de choisir entre les structures *9a* et *9b* : alors que *9a* conduit en principe à un dérivé de l'*ortho*tolyl phényl méthane, *9b* conduit en principe à un dérivé du *para*tolyl phényl méthane.

Il était logique de songer, pour débuter cette dégradation, à l'un ou l'autre de deux types différents de réactifs : les alcalis et les oxydants.

1° Le milieu alcalin opère, comme nous allons le montrer sur des exemples simples, une ouverture sélective du cycle de l'indanedione disubstituée. Alors que la phényl-2 indanedione-1,3, *7*, est pratiquement insensible à l'action des alcalis dilués (en solution dans la soude normale aqueuse, elle n'est pas altérée par plusieurs heures de reflux), il n'en va pas de même pour la diphényl-2,2 indanedione-1,3, *12*. En effet, celle-ci s'hydrolyse presqu'instantanément au contact de la potasse méthanolique tiède en un nouvel acide, *13*. D'après les bandes relevées dans son spectre IR [ν_{OH} : 3 275 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$: 1 730 cm^{-1}], cet acide *13*, pour lequel les trois formes tautomères céto-acide *13a*, γ-lactol *13b* et énol-acide *13a* peuvent être envisagées, doit, à l'état cristallisé, se trouver essentiellement sous la forme γ-lactol *13b* [12]. La structure de l'acide *13* est confirmée par sa transformation en benzhydrylidènephtalide [13], *14*, sous l'influence déshydratante de l'anhydride acétique en pyridine.

Il était donc prévisible que seul le groupement indanedione diarylé de *9* serait attaqué par l'agent alcalin. Malheureusement, des essais préliminaires ont montré qu'il fallait se défier des milieux alcalins, car ils déterminent des transformations complexes (voir 3e chapitre) susceptibles d'embrouiller le cours ultérieur de la dégradation.

2° Aussi nous sommes-nous tourné vers le second procédé envisagé : l'oxydation. Le produit final attendu de cette voie, celui qui devait permettre de choisir entre les structures *9a* et *9b*, est l'acide *o*.benzoylbenzoïque dans le cas de *9a*, et l'acide *p*.benzoylbenzoïque dans le cas de *9b*. Mais l'expérience nous a montré qu'on pouvait, en un premier groupe de transformations, séparer le phtaloylène correspondant à l'indanedione monoarylée, qui s'avère ainsi plus oxydable que celui de l'indanedione diarylée. L'acide obtenu devait alors être la phényl-2 (*ortho*carboxyphényl)-2 indanedione-1,3, *16a*, ou son isomère *para*, *16b*, selon que la structure de *9* était respectivement *9a* ou *9b* ; trancher entre *16a* et *16b* revenait à reporter sur l'acide *16* le problème de la constitution de *9*.

Cet acide *16* a été atteint en deux temps.

En un premier temps, l'oxydation du composé *9* par MnO_4K dans la pyridine anhydre conduit à un monoacide incolore (acide A) ; tout se passe comme si *9* avait réagi sous forme énolique, car l'analyse montre que cette double liaison énolique a été remplacée par deux atomes d'oxygène. Ce monoacide, tout comme l'acide benzile *o*.carboxylique doit pouvoir exister sous deux formes tautomères, l'une α-dicétonique, l'autre possédant le groupement γ-lactol. Si l'on compare son spectre UV et visible pris en solution dans l'éther à celui du benzile (fig. 1), on constate qu'il présente un maximum d'absorption vers 3 600 Å, de même que le benzile. L'acide A doit donc être sous la forme α-dicétonique, et son absence de coloration résulte probablement de l'allure de sa courbe d'absorption, décroissant rapidement au voisinage du visible. Son spectre IR, s'il est plus en faveur d'une structure α-dicétonique que lactolique, confirme surtout que le cycle de la diarylindanedione n'a pas été attaqué par le milieu alcalin développé par la réduction de MnO_4K. Cet acide A est profondément transformé par dissolution dans une solution aqueuse de soude : l'étude de ce phénomène fait l'objet du 2e chapitre.

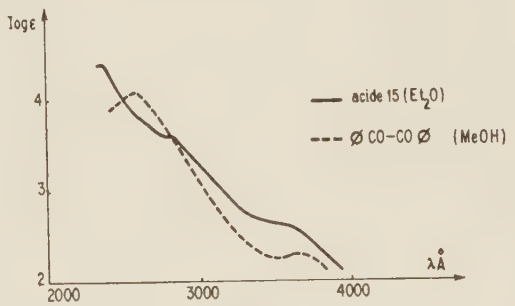


FIG. 1.

Le second temps se réalise par la coupure de l'acide A par CrO_3 dans l'acide acétique. A côté d'acide phtalique, on isole un second monoacide (acide B), pour lequel l'analyse et la spectrographie IR s'accordent avec la formule d'un acide diphénylindanedione carboxylique.

L'ensemble des deux oxydations dégrade le composé *9* en l'acide B qui en dérive par remplacement du motif indanedione monosubstitué par une fonction acide carboxylique et qui constitue l'étape essentielle de l'établissement de la structure de *9*.

(12) J. F. GROVE et H. A. WILLIS, *J. chem. Soc.*, 1951, 877.

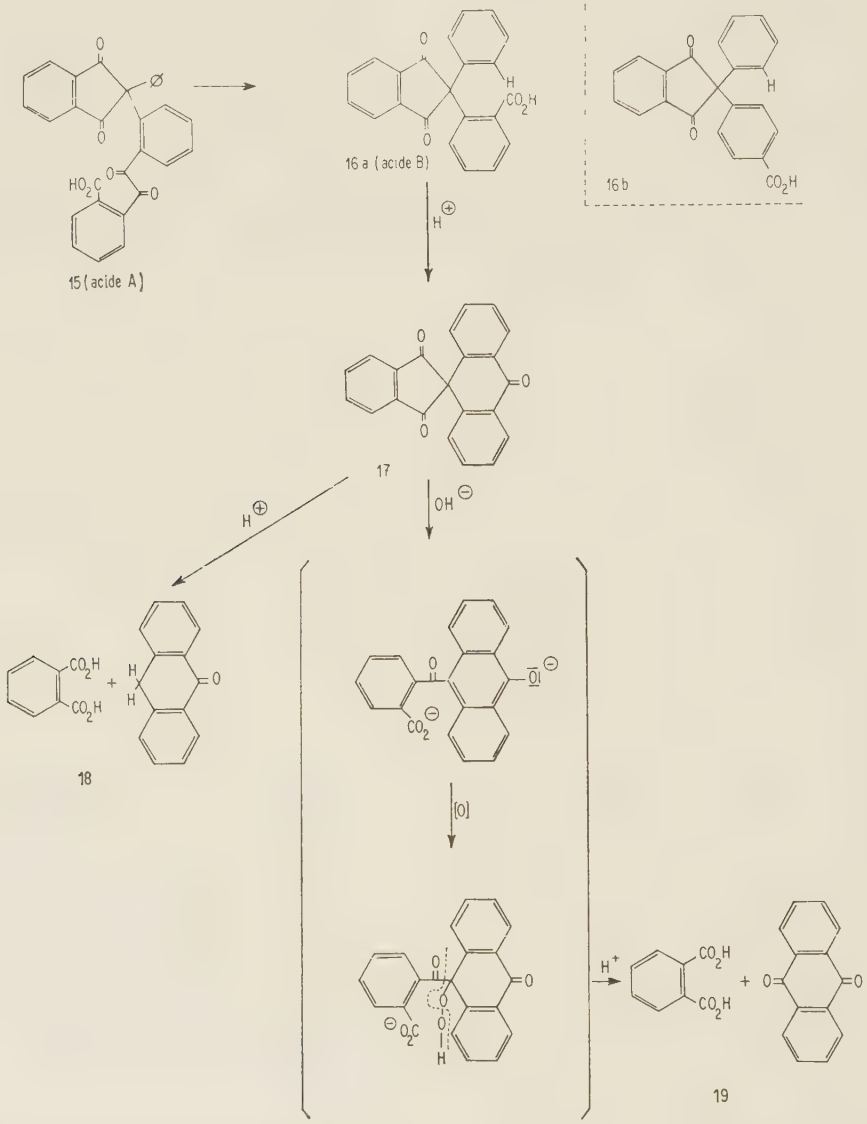
(13) J. RIGAUDY et P. H. DERIBLE, résultats non encore publiés.

Structure de l'acide B

C'est par deux voies différentes que j'ai pu apporter la preuve que l'acide B est la phényl-2 (orthocarboxyphényl)-2 indanedione-1,3, *16a*, et non son isomère para, *16b*.

1° **Cyclisation en phtaloylène anthrone.** — Par action de l'acide polyphosphorique à chaud, l'acide B se trouve cyclisé en un composé neutre, jaune, qui doit être le spirodérivé *17* d'après son spectre IR où l'on distingue, à côté des deux bandes carbonyle de l'indanedione, une bande qui correspond à celle de l'anthrone (1 660 cm^{-1}). Ce composé, tout comme la benzoylanthrone ([14]), est par ailleurs hydrolysé par SO_4H_2 concentré et chaud en acide phtalique et anthrone (schéma *18*). Comme le pouvoir cyclisant de SO_4H_2 est aussi net que son caractère hydrolysant, il n'est pas surprenant que l'anthrone ait été isolée dans l'action de SO_4H_2 lui-même sur l'acide B.

Une autre transformation qui s'accorde bien avec la structure de *17* est l'autoxydabilité du corps intermédiaire qu'il forme par dissolution en milieu alcalin : le spirodérivé se dissout à froid dans la potasse méthanolique en donnant une liqueur rouge qui se décolore par barbotage d'air avec formation d'acide phtalique et d'anthraquinone (schéma *19*). On interprète ce fait de la façon suivante : en présence des alcalis, la coupure



([14]) F. KROLLPFEIFFER, *Ann. der Chemie*, 1928, **462**, 46.

du cycle de la diarylindanedione de *17* est très rapide, conduisant à un sel d'anthranol substitué en méso par le reste phtaloyle. Ce sel, de même que celui de la benzoylanthrone [14], conduit par autoxydation à un hydroperoxyde qui subit une dégradation facile dans ce milieu.

Cette cyclisation en phtaloylène anthrone établit déjà sans ambiguïté la position de la fonction acide de l'acide B, en ortho sur l'un des phényles numérotés 2, comme il est représenté en *16a*.

Une seconde démonstration peut être trouvée dans l'action des alcalis sur l'acide B.

2° Coupure du cycle indanedione de l'acide B. — La facile ouverture de la diphényl-2,2 indanedione-1,3, *12*, en milieu alcalin autorisait à penser qu'il en serait de même avec l'acide B. En effet, cet acide B subit, lui aussi, une coupure hydrolytique particulièrement aisée qui conduit à un diacide. La structure *20* de ce diacide se trouve prouvée, à l'instar de celle de la phényl-désoxybenzoïne [15], par une oxydation chromique qui le scinde en acide phtalique et acide orthobenzoyl-benzoïque (schéma *21*).

L'obtention d'acide orthobenzoylbenzoïque confirme la formule *16a* déjà attribuée à l'acide B et constitue le terme cherché de la détermination de la structure du composé nouveau *9* : il convient évidemment de lui donner la structure *9a*. La figure 2 schématise les différentes opérations qui ont successivement dégradé le composé *9a* en l'acide *o*.benzoylbenzoïque.

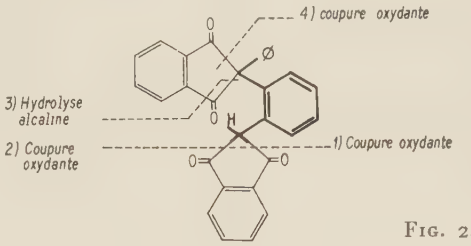
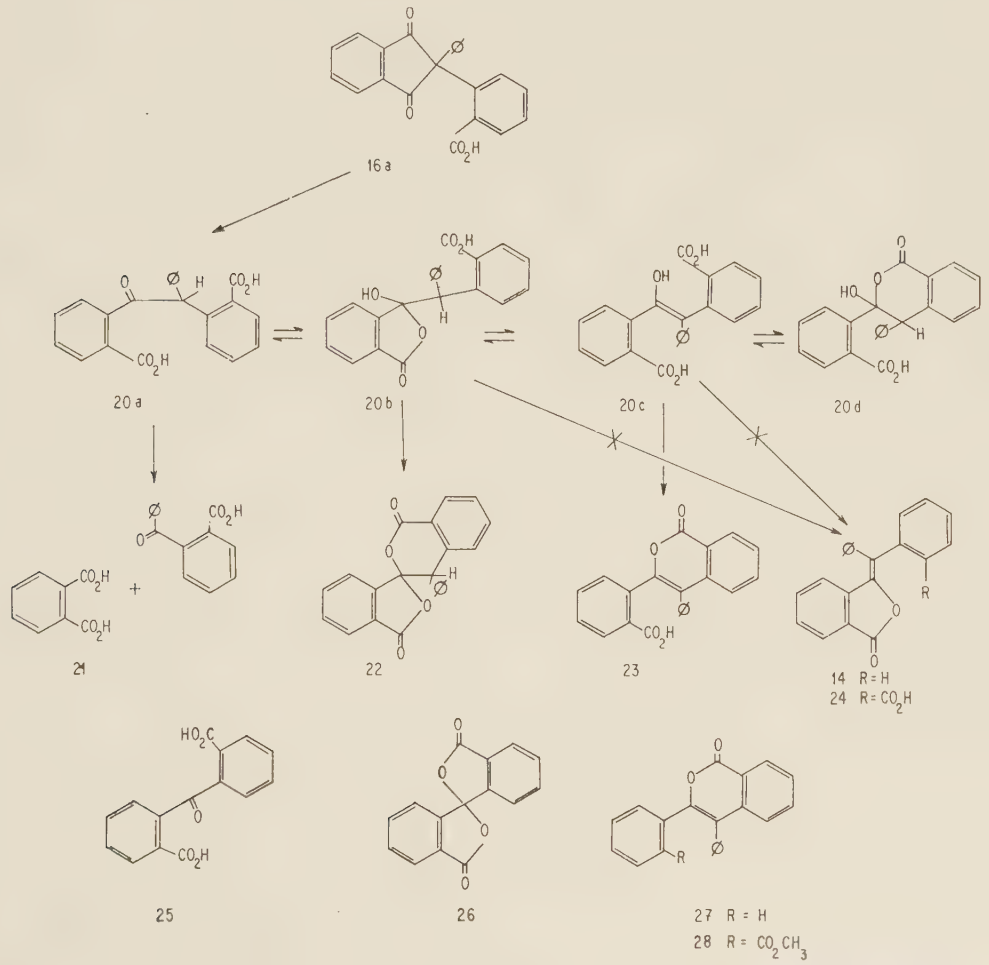


FIG. 2.

Déshydratation du diacide *20*

Ainsi que sa structure, où l'on note 2 fonctions acide et une fonction cétone énolisable, permettait de le prévoir, le diacide *20* se déshydrate aisément : les résultats



[15] H. BILTZ, *Chem. Ber.*, 1893, **26**, 1958.

obtenus dans cette étude constituent un développement du travail qui vient d'être exposé. Les voici :

Le diacide se déshydrate si facilement sous l'action de la chaleur qu'il convient d'éviter toute élévation de température lorsque, avant analyse, on sèche le produit pour l'amener à poids constant. L'action de l'anhydride acétique en pyridine ne conduit pas à l'acétate d'énol, mais provoque la déshydratation. Enfin, cette déshydratation se produit par action de l'acide chlorhydrique en solution hydroéthanolique concentrée, dans les conditions où l'acide benzophénone-2,2′ dicarboxylique, *25*, se transforme en la lactone symétrique *26* ([16]).

Après déshydratation du diacide *20* par ces différents moyens, on sépare deux produits nouveaux, isomères de l'acide *16*, l'un neutre, l'autre acide.

Le spectre IR du composé neutre présente, dans la région du carbonyle, une bande vers 1 735 cm^{-1} qu'on peut, à la suite d'un certain nombre d'auteurs ([17]), attribuer à un cycle δ-lactonique, et une autre, vers 1 795 cm^{-1}, caractéristique d'un cycle γ-lactonique. Le produit neutre doit être, par suite, la dilactone *22*.

Quant au composé acide, on pouvait hésiter pour lui entre deux structures monolactoniques : l'une du type diphénylisocoumarine, *23* et l'autre du type benzhydrylidènephtalide, *24*. La première, *23*, me semble préférable pour des raisons spectrales. D'une part, son spectre IR présente, dans la région du carbonyle, à côté de la bande du carboxyle (1 680 cm^{-1}) une bande à 1 730 cm^{-1} attribuable à une δ-lactone puisqu'on en retrouve une à la même place dans le spectre de la diphényl-3,4 isocoumarine, *27* (1 730 cm^{-1}), et qu'on ne peut la confondre avec la bande, γ-lactonique celle-ci, du benzhydrylidènephtalide *14* (1 765 cm^{-1}) récemment obtenu au laboratoire ([18]). D'autre part, la comparaison du spectre UV du composé acide avec ceux de *27* et de *14*, apparente plus son squelette à celui de la diphénylisocoumarine *27*, qu'à celui de *14*.

Remarquons qu'aucune de ces lactones n'est un intermédiaire dans la formation de l'autre : nous ne sommes arrivé par aucun moyen direct à convertir l'une en l'autre.

On peut expliquer la formation des lactones *22* et *23* par l'évolution des formes tautomères de *20* : diacide *20a*, γ-lactol *20b* et énol-acide, *20c*. La forme δ-lactol, *20d*, est moins probable car quand un acide cétonique peut théoriquement donner indifféremment un γ- ou un δ-lactol, il ne semble pas que le δ-lactol se forme : c'est le cas de l'acide benzile *o*.carboxylique où l'on ne connaît, en matière de forme pseudo, que la forme γ-lactol, de structure établie par spectrographie IR ([12]). Les formes *20b* et *20c* donnent respectivement par lactonisation les composés *22* et *23*.

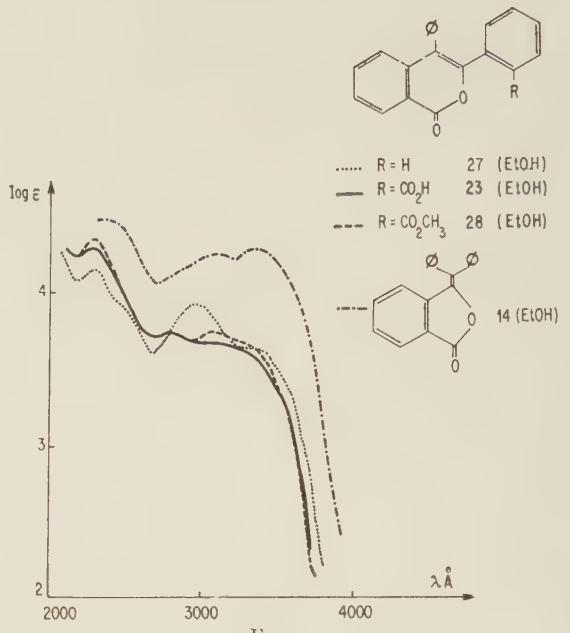


FIG. 3.

C'est vraisemblablement pour une raison stérique qu'il ne se forme pas d'acide benzhydrylidènephtalide *o*.carboxylique, *24*. On peut en effet évaluer la tension d'un tel cycle γ-lactonique par l'écart entre la somme des valeurs des angles de valence, mesurés dans des composés linéaires ([18]), et la somme des angles d'un polygone plan (on suppose par là que la planéité du cycle lactonique impliquée par la théorie de la résonance est réalisée). On trouve alors approximativement 55° ; pour fixer les idées, dans le cas de l'isocoumarine, on trouve 5° ce qui est l'indice d'une tension stérique beaucoup plus faible.

Il est à mentionner que l'action du méthanol chlorhydrique au reflux sur le diacide *20*, sur la dilactone *22* ou sur la lactone acide *23*, aboutit au même dérivé. Ce corps est l'ester méthylique *28* de la lactone acide *23*, car son spectre UV est superposable à celui de cette dernière (fig. 3). Le même ester *28* est également préparé par estérification du diacide *20* au moyen d'une solution éthérée de diazométhane. L'obtention du seul ester *28* à partir de la dilactone *22* par ouverture du seul cycle pentagonal, alors que l'un et l'autre cycle auraient pu s'ouvrir par transestérification, est une nouvelle preuve de la grande stabilité du cycle isocoumarinique.

Mécanisme de la transposition thermique *8* → *9*

Le composé *9* se forme dans deux réactions différentes : une autoxydation explicable par un mécanisme

([16]) C. GRAEBE et P. JUILLARD, *Ann. der Chemie*, 1887, **242**, 244.

([17]) L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co., Londres, 2e éd., 1960, 185.

([18]) W. KLYNE, *Progress in Stereochemistry*, Londres, 1954, Butterworths Scientific Publications, **1**, 364.

radicalaire et une réaction thermique : on pourrait donc, avec quelque raison, assigner également à cette réaction thermique un mécanisme radicalaire. Dans cette hypothèse, le déhydrodimère *8* verrait sa liaison C-C centrale coupée homolytiquement, et les radicaux phénylindanedionyle *10* ainsi créés, se ressoudant sous les formes limites *10a* et *10d*, conduirait au déhydrodimère *9a*.

Mais un tel mécanisme n'explique pas que, seul, l'isomère *9a* ait été isolé dans la réaction thermique. Car le rendement en *9a*, presque quantitatif (95 p. 100), permet de supposer qu'il ne s'est pas formé d'isomère para *9b*, alors que ce dernier présente sur *9a* l'avantage d'être stériquement plus favorisé.

On peut rendre compte de ce fait expérimental par deux types de mécanismes. Le premier fait intervenir un transfert électronique à 4 centres (schéma *29*). Le second suppose une scission homolytique de *8* suivie d'une recombinaison des deux radicaux (schéma 30) avant qu'ils aient pu se déplacer l'un par rapport à l'autre (radicaux « en cage »). On comprend que, dans ces deux hypothèses, il se forme l'isomère ortho *9a* de préférence à l'isomère para *9b* (*).

Les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec les observations expérimentales effectuées sur des composés plus simples dans des pyrolyses d'hydrocarbures. Errede a, en effet, constaté qu'à haute température le dibenzyle, *31*, était transformé dans le seul isomère *o*.tolyl phénylméthane ([19]), *32*, et que dans des conditions analogues, on produit du tolyl-4 *p*.xylyl-2 méthane, *34*, à partir de di *p*.tolyl éthane ([20]), *33*.

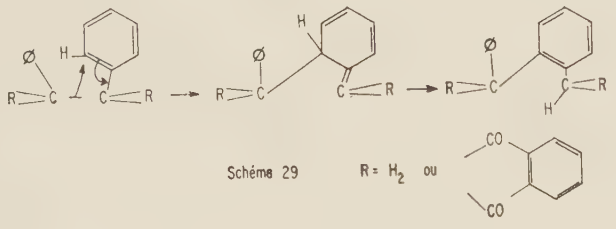
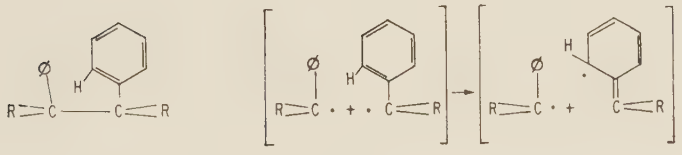


Schéma 29 R = H_2 ou



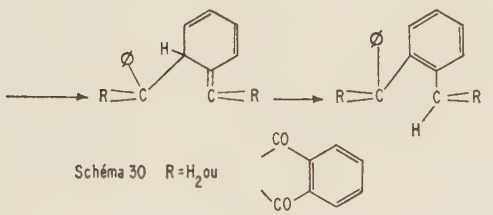
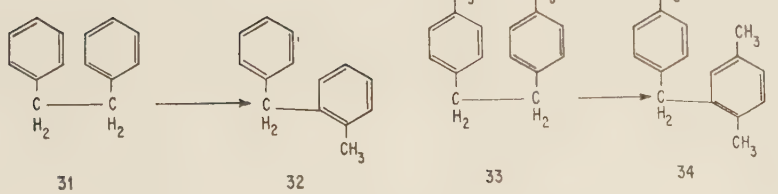


Schéma 30 R = H_2 ou



31 32 33 34

(*) Dans l'autoxydation de la phénylindanedione où les radicaux n'ont aucune raison de se trouver en position favorable à la réaction ortho, on pourrait s'étonner de n'avoir pas obtenu d'isomère para *9b*. Cet isomère doit avoir une solubilité comprise entre celles de *8* et de *9a* : s'il s'est formé dans l'autoxydation, on peut concevoir que nous n'ayons pas pu l'isoler.

([19]) L. A. Errede et J. P. Cassidy, *J. amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3653.

([20]) L. A. Errede et F. De Maria, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 2664.

Partie expérimentale

Les points de fusion sont déterminés de façon instantanée au bloc de Maquenne. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 221 (réseau de 4 000 à 1 420 cm^{-1}, prisme NaCl de 1 420 à 700 cm^{-1}) ; les spectres UV-visible, sur un appareil Cary M. 11. Nous devons à l'obligeance de M. J.-J. Basselier la détermination des spectres RMN au moyen d'un appareil Varian A. 60-60 MHz : qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance. Les analyses élémentaires ont été effectuées soit au laboratoire de Microanalyse de la Société Uclaf-Roussel, soit au Laboratoire de Microanalyse du C. N. R. S., que nous tenons à remercier bien vivement.

Bis (phényl-2 indanedione-1,3 yle-2), *8*

Phényl-2 indanedione-1,3, 7. — Transposition du benzylidène phtalide en présence de méthylate de sodium, selon la technique de Nathanson (1). Rdt : 91 p. 100. F_{inst} : 145°-147° (éthanol), F_{litt} (1) : 145°.

Bromo-2 phényl-2 indanedione-1,3. — Par réaction entre des solutions chloroformiques de brome et de *7* suivant Nathanson (1). Rdt : 81 p. 100. F_{inst} : 106°-108° (benzène). F_{litt} (1) : 105°.

Bis (phényl-2 indanedione-1,3 yle-2), 8. — Par reflux d'une solution benzénique de bromophénylindanedione en présence de poudre de cuivre, selon Radulescu et Barbulescu (2). Rdt : 86 p. 100. F_{inst} : 240°-242° (acétate d'éthyle). F_{litt} (2) : 210°.

Solvate avec le benzène, $F_{déc}$ vers 190°.

Anal. : $C_{30}H_{18}O_4$: Calc. p. 100 : C, 81,43 ; H, 4,10 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 81,7 ; H, 4,2 ; H_{mob}, 0.

Spectre I. R. (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'indanedione à 1 745 cm^{-1} (m) et 1 710 cm^{-1} (F).

Spectre U. V. (éthanol) (*) : λ_{max} Å (log ε) : 2 300 (4,84).

Autoxydation de la phényl-2 indanedione-1,3, *7*

1° **Sans catalyseur.** — On fait barboter un courant d'air dans une solution rouge de 200 mg de *7* dans 30 ml d'éthanol. La liqueur est entièrement décolorée au bout de 15 jours. On recueille par essorage 90 mg (45 p. 100) de cristaux incolores qui ont précipité : F_{inst} : 210°-215°, sans dépression avec *8*. Par évaporation sous vide de la liqueur qui ne contient pas de peroxyde (test négatif à IK acétique), il vient une résine jaune (127 mg) qui, par lavages à l'éthanol, conduit à 25 mg (12 p. 100) de cristaux incolores de *8*, F_{inst} : 210°-213°.

En opérant l'autoxydation dans l'éther, les résultats sont analogues.

2° **Avec catalyseur.** — On fait barboter un courant d'air dans une solution rouge de 1 g de *7*, dans 30 ml de pyridine anhydre à laquelle on a ajouté 1 mg de Cu_2Br_2. Au bout de 45 minutes, la couleur vire au vert pâle. On extrait à l'éther le précipité laiteux obtenu par dilution à l'eau chlorhydrique. Il reste un insoluble : 26 mg (2,5 p. 100) de cristaux incolores de *9*, F_{inst} : 317°. Par évaporation sous vide de la phase éthérée et lavage de la résine à l'éthanol, on recueille 580 mg (59 p. 100) de produit *8*, F_{inst} : 220°-225° (en mélange avec un échantillon authentique, F_{inst} : 236°).

Ortho(phényl-2 indanedione-1,3 yl-2) (indanedione-1,3 yl-2)benzène, *9*

On fond en trois fractions 4,689 g de *8* dans un tube à essai en verre « Pyrex » immergé à chaque fois dans un bain métallique à 230°, en remuant la masse liquide au moyen d'un agitateur en verre. Au bout de quelques secondes, le produit se prend en masse. Les culots obtenus sont broyés en présence d'éthanol dans un mortier et essorés 5-6 fois, jusqu'à ce que la liqueur de lavage soit incolore. Après lavage à l'acide acétique bouillant, on obtient 4,490 g (95 p. 100) de produit *9* à l'état pur, F_{inst} : 334°-335°.

Cristaux massifs incolores, F_{inst} : 334°-335° (acide acétique). Très peu soluble dans les solvants organiques ; un peu dans le toluène, l'acide acétique et la pyridine. Halochromie vert émeraude.

Se dissout dans la potasse méthanolique à 10 p. 100 avec une coloration rouge. Par acidification immédiate, on le récupère à 85 p. 100.

L'oxydation chromique dans l'acide acétique le transforme en un produit incolore, insoluble, fondant au-dessus de 500° ; son spectre IR indique que ses carbonyles sont ceux d'une indanedione-1,3.

Anal. : $C_{30}H_{18}O_4$: Calc. p. 100 : C, 81,43 ; H, 4,10 H_{mob}, 0,22. — Tr. : C, 81,2 ; H, 4,3 ; H_{mob}, 0,28, 0,40.

Masse moléculaire : cryométrie, selon Rast dans CBr_4 : M tr. = 378 (calc. pour $C_{30}H_{18}O_4$: M = 442,4).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'indanedione à 1 745 cm^{-1} (m) et 1 700 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε_{max}) : 2 260 (4,78), 2 430 (4,40) ; épaulement vers 2 880 (3,50) ; 3 420 (2,80).

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ *11.* — On porte au reflux pendant 4 heures, 157 mg de produit *9*, 0,5 g d'acétate de potassium fraîchement fondu, dans 5 ml d'anhydride acétique.

(*) L'expression « éthanol » comme solvant désigne, dans ce travail, l'azéotrope éthanol eau.

La liqueur, limpide au bout de 20 minutes, se colore en brun. Après hydrolyse aqueuse pendant une nuit, on extrait à l'éther le précipité. Par évaporation de l'éther, on obtient une résine brune qui, cristallisée et lavée à l'éther, donne 58 mg (34 p. 100) d'acétate *11*, F_{inst} : 225°.

Prismes allongés légèrement jaunes. F_{inst} : 228°-229° (méthanol). Soluble dans le benzène, moins dans l'éther.

Anal. : $C_{32}H_{20}O_5$: Calc. p. 100 : C, 79,33 ; H, 4,16 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 79,07 ; H, 4,18 ; H_{mob}, 0.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'acétate d'énol à 1 775 cm^{-1} (F) ; C = O d'indanedione à 1 745 cm^{-1} (m) et 1 720 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 635 cm^{-1} (m).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 060 (4,67) ; 3 620 (4,07) ; 3 740 (4,06).

Phényl(*o*.carboxy)désyle, *13*

DIPHÉNYL-2,2 INDANEDIONE-1,3, *12*. — Préparée suivant la méthode de Moubasher [21]. F_{inst} : 127°-128° ; F_{litt} [21] : 118°.

PHÉNYL(*o*.CARBOXY)DÉSYLE. — On dissout 493 mg de diphénylindanedione dans 10 ml de potasse méthanolique tiède. La solution devient jaune clair. Après 4 minutes, on dilue à l'eau et acidifie la liqueur jaune limpide. L'éther d'extraction du précipité incolore donne des cristaux incolores légèrement résineux. Par lavage au benzène, on recueille 419 mg (79 p. 100) d'acide *13* fondant à 120°-121°.

Tablettes hexagonales incolores, F_{inst} : 120°-121° (benzène). Soluble dans les alcalis aqueux, peu dans le benzène et l'oxyde d'isopropyle.

Anal. : $C_{21}H_{16}O_3$: Calc. p. 100 : C, 79,73 ; H, 5,10. — Tr. : C, 79,7 ; H, 5,0.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH chélaté à 3 275 cm^{-1} (F) ; C = O de lactol à 1 730 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 685 cm^{-1} (très faible) ; (en solution (environ 10^{-4} M) dans CCl_4) : OH à 3 550 cm^{-1} (m) ; C = O lactonique à 1 780 cm^{-1} (F) ; C = O de cétone à 1 705 cm^{-1} (f) ; C = O d'acide à 1 690 cm^{-1} (f).

DÉSHYDRATATION EN BENZHYDRYLIDÈNE PHTALIDE *14*. — On porte à 80° pendant 45 minutes une solution de 114 mg d'acide *13* dans un mélange d'acide acétique (6 ml) et de pyridine (15 ml). La coloration jaune ne varie pas. On hydrolyse pendant une nuit à l'eau froide, acidifie la liqueur limpide. L'extraction à l'éther du précipité incolore fournit des cristaux incolores à fluorescence bleue qui, recristallisés dans l'éthanol, fondent à 148°-149° (72 mg, 67 p. 100) : c'est du benzhydrylidène phtalide *14*, identifié par un point de fusion en mélange avec un échantillon préparé par [13] (F_{inst} selon [13] : 149°-150°) et par un spectre IR.

Il est à noter que HCl concentré hydroalcoolique tiède ne provoque pas la déshydratation : l'acide de départ est récupéré à 67 p. 100.

o.(phényl-2 indanedione-1,3 yl-2)*o'*-carboxybenzile, (acide A), *15*

Dans un flacon rodé de 500 ml, en verre coloré, on place 2,2 g de *9*, 3,5 g de MnO_4K (théorie : 3,14 g) et 300 ml de pyridine anhydre fraîchement redistillée. On agite la suspension avec des billes : rapidement la coloration violette vire au bordeaux. Au bout de 48 heures le mélange réactionnel est versé dans 1 litre d'une solution aqueuse glacée de SO_4H_2 faite à partir de 240 ml d'acide de densité 1,83. Le précipité incolore est extrait à l'éther qui fournit par évaporation à froid des cristaux incolores résineux. Après lavage à l'éther froid et au benzène chaud, on obtient 1,77 g (75 p. 100) d'acide *15*, F_{inst} : 286°-288°.

Touffes d'aiguilles incolores ; faible fluorescence jaune-vert à l'état solide ; F_{inst} : 288°-290° (benzène).

Peu soluble dans l'éther, le benzène, le toluène. Soluble dans l'acétone. Recristallisable dans l'éthanol où il donne un solvate ; $F_{déc}$: 172°-178°.

Conduit à un sel de sodium peu soluble dans les solutions aqueuses de CO_3HNa et CO_3Na_2, mais qui se transforme dans la soude aqueuse N (cf. chapitre II).

Anal. : $C_{30}H_{18}O_6$: Calc. p. 100 : C, 75,94 ; H, 3,82 ; H_{mob}, 0,21. — Tr. : C, 76,18 ; H, 3,76 ; H_{mob}, 0,21.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH chélaté à 3 160 cm^{-1} (m) ; OH d'acide à 2 615 cm^{-1} (f) et 2 530 cm^{-1} (f) ; C = O d'indanedione à 1 740 cm^{-1} (m) et 1 712 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide et de dicétone α en un massif vers 1 695 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éther) : λ_{max} Å (log ε) : 2 260 (4,40) ; épaulements vers 2 820 (3,58) et 3 600 (2,60) (cf. fig. 1).

Ester méthylique. — Par reflux de l'acide *15* dans du méthanol chlorhydrique à 5 p. 100 pendant 2 heures. Rdt : 69 p. 100. F_{inst} : 229°-230°.

On caractérise le même ester dans l'action du diazométhane en solution éthérée sur l'acide *15*.

Cristaux légèrement jaunes, à forte fluorescence vert clair. F_{inst} : 229°-230° (méthanol). Peu soluble dans l'éther, le benzène, le méthanol.

Anal. : $C_{31}H_{20}O_6$: Calc. p. 100 : C, 76,22 ; H, 4,13. — Tr. : C, 76,19 ; H, 4,22.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'ester à 1 730 cm^{-1} (m) ; C = O d'indanedione à 1 745 cm^{-1} (m) et 1 710 cm^{-1} (F) ; C = O d'α-dicétone à 1 695 cm^{-1} (F) et 1 680 cm^{-1} (F).

Spectre UV (méthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 240 (4,59) ; épaulements vers 2 800 (3,90) et 3 600 (2,76).

[21] R. MOUBASHER, *J. amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3245.

(*o*.carboxyphényl)-2 phényl-2 indanedione-1,3 (acide B), *16*

On porte au reflux une suspension de 2 g d'acide *15*, de 2 g (théorie 0,56 g) d'anhydride chromique dans 50 ml d'acide acétique, pendant 1 h 30 mn. Rapidement, tout se dissout et la liqueur verdit. Par dilution dans 250 ml d'eau froide, des cristaux incolores précipitent, qu'on essore et lave abondamment à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit neutre. Une recristallisation dans l'acide acétique donne, en deux jets, 1,24 g (86 p. 100) de *16*, F_{inst} : 298°-299°.

Trapèzes massifs incolores ; F_{inst} : 298°-299° (benzène). Soluble dans l'acide acétique, peu dans le benzène. Soluble dans les alcalis aqueux, il est régénéré par une rapide acidification.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_4$: Calc. p. 100 : C, 77,18 ; H, 4,12 ; H_{mob}, 0,29. — Tr. : C, 77,05 ; H, 4,30 ; H_{mob}, 0,39, 0,34.

Masse moléculaire : dosage par une solution titrée de KOH, environ 0,01 N, d'une solution hydroalcoolique de l'acide. $M_{trouvée}$ 358 ± 18 (calc. pour $C_{22}H_{14}O_4$, M = 342,3).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH d'acide à 2 610 cm^{-1} (f) et 2 470 cm^{-1} (f) ; C = O d'indanedione à 1 740 cm^{-1} (m) et 1 715 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 690 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 280 (4,52) ; épaulement à 2 900 (3,27) ; 3 400 (2,43).

On peut, dans la réaction ci-dessus, rechercher l'acide phtalique de la manière suivante : on élimine les ions chrome des eaux mères par précipitation de l'hydroxyde à l'aide d'additions de CO_3Na_2 solide. La liqueur filtrée est acidifiée puis extraite à l'éther qui, évaporé, donne 11 p. 100 d'acide phtalique, F_{inst} : 222° (F_{inst} échantillon : 240°-242° ; F_{inst} mélange : 236°).

Ester méthylique. — Reflux de 82 mg d'acide *16* dans du méthanol chlorhydrique. Au bout de 2 heures, on isole, après traitement, 57 mg d'acide de départ et 27 mg d'ester brut qui, lavé au méthanol, fond à 198°-199° (16 mg, 64 p. 100).

Prismes réfringents incolores en gradins ; F_{inst} : 198°-199° (méthanol) ; peu soluble dans l'éther.

Anal. : $C_{23}H_{16}O_4$: Calc. p. 100 : C, 77,51 ; H, 4,53 ; O, 17,91. — Tr. : C, 77,33 ; H, 4,36 ; O, 17,71.

Action de l'acide sulfurique concentré. — L'acide *16* se dissout dans SO_4H_2 concentré (1 ml) avec une coloration rouge. Après 45 minutes de chauffage à 90°, on hydrolyse sur de la glace. Les cristaux formés, jaune-vert à fluorescence verte, sont repris à l'éther et la solution éthérée est lavée à CO_3HNa (où il semble ne rien se dissoudre). Après évaporation, on isole 13 mg d'un mélange de plaquettes jaunes et de bâtonnets incolores dont on sépare, par chromatographie sur gel de silice, 5 mg (35 p. 100) d'anthrone, F_{inst} : 165° ($F_{échantillon\ pur}$: 155°) identifiée par un spectre IR.

Phtaloylène anthrone, *17*

On chauffe à 120°-130°, 200 mg d'acide *16* et 2 ml environ d'acide polyphosphorique. Par agitation, les cristaux se dissolvent dans la masse qui se fluidifie en prenant une teinte rouge groseille. Au bout de 40 minutes, on hydrolyse sur de la glace ; la coloration rouge disparaît et il précipite des cristaux jaune-vert fluorescents. On reprend par une grande quantité de CS_2 et sépare à CO_3Na_2. De la liqueur carbonatée, on récupère 76 mg d'acide de départ, F_{inst} : 298°-299° (sans dépression avec un échantillon). Par évaporation sous vide du CS_2, on recueille une masse cristallisée vert olive. Lavée à l'éthanol, elle fournit 80 mg (67 p. 100 en tenant compte de l'acide récupéré) de *17*, F_{inst} : 235°-236°.

Tablettes jaunes à fluorescence jaune clair, F_{inst} : 235°-236° (éthanol-benzène). Assez soluble dans le benzène chaud, moins dans l'éther, le sulfure de carbone, le benzène froid, le chloroforme ; pratiquement insoluble dans l'éthanol.

Anal. : $C_{22}H_{12}O_3$: Calc. p. 100 : C, 81,47 ; H, 3,73 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 81,3 ; H, 3,7 ; H_{mob}, 0.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'indanedione à 1 745 cm^{-1} (m) et 1 710 cm^{-1} (F) ; C = O d'anthrone à 1 660 cm^{-1} (F).

Spectre UV (chloroforme) : λ_{max} Å (log ε) : 2 460 (4,1) ; épaulement à 2 600 (4,05) ; 3 070 (3,6), 3 870 (3,42).

Ce composé *17* est inaltéré à la fusion. On pouvait penser qu'une transformation thermique, analogue à celle qui transforme le phtaloylène-3,3 phtalide en diphtalidylidène ([22]), isomériserait *17* en phtalidylidène anthrone.

HYDROLYSE PAR SO_4H_2 CONCENTRÉ ET CHAUD (schéma *18*). — On chauffe 30 minutes à 90°-100° une solution rouge de 32 mg de *17* dans 0,5 ml de SO_4H_2 (d = 1,83). Après hydrolyse sur de la glace, l'éther d'extraction du précipité jaune clair est fractionné par CO_3Na_2. De la liqueur carbonatée, on tire 6,5 mg (34 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 240°, identifié par un point de fusion en mélange. De la phase organique, on recueille 12 mg (63 p. 100) d'anthrone, F_{inst} : 155°, sans dépression avec un échantillon authentique.

AUTOXYDATION DU PRODUIT D'ACTION DE LA POTASSE MÉTHANOLIQUE SUR *17* (schéma *19*). — Un barbotage d'air décolore en 200 heures la solution rouge de 69 mg de *17* dans 50 ml de KOH méthanolique à 10 p. 100 ; il se dépose en même temps des cristaux jaune clair. La liqueur, diluée par un égal volume d'eau, est extraite à l'éther dont l'évaporation donne 31 mg (72 p. 100)

([22]) M. PAILER, H. WOERTHER et A. MELLER, *Monatshefte*, 1961, **92**, 1037.

d'anthraquinone, F_{inst} : 284°-285° ($F_{échantillon\ pur}$: 286°), sans dépression en mélange. Par acidification de la phase aqueuse, on recueille 27 mg (77 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 236° (en mélange avec un échantillon de F_{inst} : 240°-242°, F_{inst} : 240°).

Acide phényldésoxybenzoïne dicarboxylique-2,2', *20*

On abandonne à froid une solution de 336 mg d'acide *16* dans 5 ml de NaOH 2,5 N. Après une nuit, la liqueur limpide rouge est acidifiée ; l'éther d'extraction du précipité incolore formé fournit, par évaporation sous vide, une résine qui cristallise en présence d'éther et de benzène. Après lavage au benzène jusqu'à décoloration, on isole 269 mg (77 p. 100) de diacide *20*, F_{inst} : 197°-198°.

Prismes incolores, F_{inst} : 200°-202° (benzène-éthanol). Il faut opérer rapidement la recristallisation pour éviter de déshydrater le diacide. Soluble dans les alcalis avec une coloration jaune due à l'énolisation ; soluble dans l'éther, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, moins dans le benzène.

Anal. : $C_{22}H_{16}O_5$: Calc. p. 100 : C, 73,32 ; H, 4,48 ; H_{mob}, 0,84. — Tr. : C, 73,2 ; H, 4,6 ; H_{mob}, 0,71, 0,72.

Masse moléculaire : déterminée par dosage à la potasse titrée environ 0,01 N, indicateur : phtaléine du phénol. M_{tr} : 389 (calc. pour $C_{22}H_{16}O_5$, M = 360,3).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH d'acide à 2 620 cm^{-1} (f) et 2 520 cm^{-1} (f) ; C = O de cétone à 1 720 cm^{-1} (m) ; C = O d'acide à 1 680 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : épaulement vers 2 300 (3,79) ; 2 800 (3,06).

Ce diacide, non autoxydable, a une grande tendance à se déshydrater (cf. ci-dessous) : il convient donc d'éviter, au cours de son élaboration, les élévations de température.

OXYDATION CHROMIQUE (schéma *21*). — On porte 50 minutes au reflux une solution de 140 mg de diacide *20* et de 1 g de CrO_3 dans 2 ml d'acide acétique. La liqueur brun vert reste limpide par dilution avec 10 ml d'eau : on l'extrait abondamment à l'éther qui, évaporé, fournit une résine que l'on sèche en exsiccateur à potasse. Le résidu est chromatographié sur gel de silice. On élue par le benzène à 5 p. 100 d'éther 43 mg (49 p. 100) d'acide *o*.benzoylbenzoïque, F_{inst} : 127° ($F_{échantillon\ pur}$: 127°), identifié par l'épreuve du mélange et un spectre IR. On élue par l'éther 29 mg (45 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 227°, sans dépression avec un échantillon authentique.

Produits de déshydratation du diacide *20* : lactones *22* et *23*

Les procédés de déshydratation du diacide *20* sont les suivants :

1° ACTION DU MÉLANGE ANHYDRIDE ACÉTIQUE-PYRIDINE. — Pendant 1 heure, on porte au reflux 104 mg de diacide dans un mélange de 1,2 ml d'anhydride acétique et de 8,8 ml de pyridine anhydre. La liqueur vire progressivement au rouge. On hydrolyse à froid par l'eau chlorhydrique pendant une nuit. On extrait ensuite à l'éther.

2° ACIDE CHLORHYDRIQUE EN SOLUTION HYDRO-ÉTHANOLIQUE. — On dissout en tiédissant 110 mg de diacide dans 2 ml d'éthanol. Lorsqu'on ajoute 2 ml d'HCl aqueux concentré, la solution se trouble, redevient limpide par agitation immédiate, puis précipite abondamment. Après 20 minutes, on extrait à l'éther.

3° CHAUFFAGE. — On porte 301 mg de diacide au reflux pendant 45 minutes dans un mélange benzène-éthanol. Le solvant est évaporé et le résidu repris à l'éther.

Dans chaque cas, on isole deux produits : la lactone à fonction acide *23* et la dilactone neutre *22*, séparés par CO_3Na_2. La première est cristallisée et lavée au benzène, la seconde à l'éthanol. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Lactone acide *23*				Dilactone *22*			
	Brut poids (mg)	Purifié		F_{inst}	Brut poids (mg)	Purifié		F_{inst}
		poids (mg)	Rdt			poids (mg)	Rdt	
1° Cas 60	45	42		203°-205°	34	17	16	228°
2° Cas 77	74	68		203°-205°	28	14	13	226°
3° Cas 58	30	10		202°-204°	232	153	51	229°

PROPRIÉTÉS. — 1° *Lactone acide* 23. — Touffes d'aiguilles, F_{inst} : 231°-233° (benzène). Soluble dans les alcalis aqueux ; peu soluble dans le benzène.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_4$: Calc. p. 100 : C, 77,18 ; H, 4,12 H_{mob}, 0,29. — Tr. : C, 76,9 ; H, 4,1 ; H_{mob}, 0,27.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH acide à 2 665 cm^{-1} (f) et 2 545 cm^{-1} (f) ; C = O de δ-lactone à 1 730 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 680 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 645 cm^{-1} (m).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 280 (4,30) ; 2 800 (3,76) ; épaulements à 3 000 (3,70) et à 3 300 (3,61).

La lactone acide *23* n'est pas transformée par chauffage à la fusion.

2° *Dilactone* 22. — Prismes allongés incolores, F_{inst} : 203°-205° (éthanol). Soluble dans le benzène, très peu soluble dans l'éthanol, l'éther.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_4$: Calc. p. 100 : C, 77,18 ; H, 4,12 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 77,2 ; H, 4,1 ; H_{mob}, 0.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O de γ-lactone à 1 795 cm^{-1} (F) ; C = O de δ-lactone à 1 735 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 360 (4,18) ; 2 770 (3,33) ; 2 840 (3,42) ; épaulement vers 3 920 (3,28).

La dilactone *22* n'est pas transformée par un reflux de 2 h 30 mn dans du benzène (récupérée à 84 p. 100). Elle ne donne pas de lactone acide par pyrolyse (inaltérée ou résinifiée).

(*o*.carboxyméthyl) phényl-3 phényl-4 isocoumarine, *28*

Reflux de 2 heures dans le méthanol chlorhydrique du diacide *20* (Rdt : 88 p. 100), de la lactone acide *23* (Rdt : 76 p. 100) ou de la dilactone *22* (Rdt : 74 p. 100). Cet ester se forme aussi par action sur le diacide *20* du diazométhane libéré *in situ* par la décomposition alcaline de N-nitroso N-méthyl uréthane.

Cristaux incolores réfringents, F_{inst} : 168°-169° (méthanol). Peu soluble dans l'éther, le méthanol.

Anal. : $C_{23}H_{16}O_4$: Calc. p. 100 : C, 77,51 ; H, 4,53 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 77,5 ; H, 4,5 ; H_{mob}, 0,04.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O de δ-lactone et d'ester à 1 730 cm^{-1} (F) et à 1 725 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 640 cm^{-1} (m).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 300 (4,37) ; 2 800 (3,76) ; 3 060 (3,75) ; épaulement vers 3 240 (3,69).

Le reflux de l'ester *28* dans la potasse méthanolique à 10 p. 100 conduit au diacide *20* (Rdt : 73 p. 100).

CHAPITRE II

PASSAGE A UN NOUVEL ACIDE DÉRIVÉ DE LA DIPHÉNYLINDONE

Au cours des recherches qui viennent d'être exposées, nous avons signalé l'existence d'une transformation inattendue que subit, en milieu alcalin, le produit primaire d'oxydation d'un déhydrodimère de la phénylindanedione : l'acide possédant un groupement α-dicétonique, *1* (acide A). Dans ce deuxième chapitre, on étudiera successivement les conditions de cette transformation, le produit nouveau qu'elle engendre ; enfin, un mécanisme de la réaction sera proposé.

Réaction et produits (*)

On remarque tout d'abord que le *p*H du milieu alcalin utilisé a un effet déterminant sur la vitesse de transformation de l'acide *1* : la réaction ne s'effectue rapidement que dans un milieu dont le *p*H est suffisamment élevé. Ainsi, des réactifs modérément alcalins, tels que CO_3HNa ou CO_3Na_2 ne provoquent-ils pas d'altération rapide ; leur action se limite à la formation du sel de sodium de l'acide *1* qui, étant peu soluble, précipite partiellement. Par contre, si l'on prolonge l'action de CO_3Na_2 (en solution aqueuse à 10 p. 100), on peut discerner au bout d'environ 2 heures une coloration orangée. Mais l'apparition de cette même coloration orangée, en l'absence de tout précipité, est instantanée lorsqu'on dissout l'acide *1* dans une solution normale de soude.

Le milieu a bien été le siège d'une transformation, car l'acidification de la solution alcaline ne précipite plus l'acide de départ, mais un mélange complexe duquel quatre composés ont été extraits. A côté de deux composés lactoniques déjà décrits [23], présents en faibles quantités, l'un acide, *2* (Rdt : 7 p. 100), l'autre neutre, *3* (Rdt : 11 p. 100), nous avons séparé comme produits principaux de la réaction : l'acide phtalique (Rdt : 53 p. 100) et un nouvel acide orangé, de formule $C_{22}H_{14}O_3$ (Rdt : 59 p. 100) qui fait l'objet du présent chapitre. De ces quatre composés, trois sont en C_{22} et un, l'acide phtalique, est en C_8 : ils résultent donc d'une dégradation de l'acide générateur, *1*, qui est en C_{30}.

L'examen des spectres UV et visible du nouvel acide orangé (fig. 1) montre immédiatement que celui-ci s'apparente à la diphénylindone, *6*, dont, analytiquement, il ne diffère que par un groupement CO_2. D'ailleurs, il fournit des quantités notables de celle-ci lorsqu'on le soumet à une pyrolyse sur poudre de cuivre.

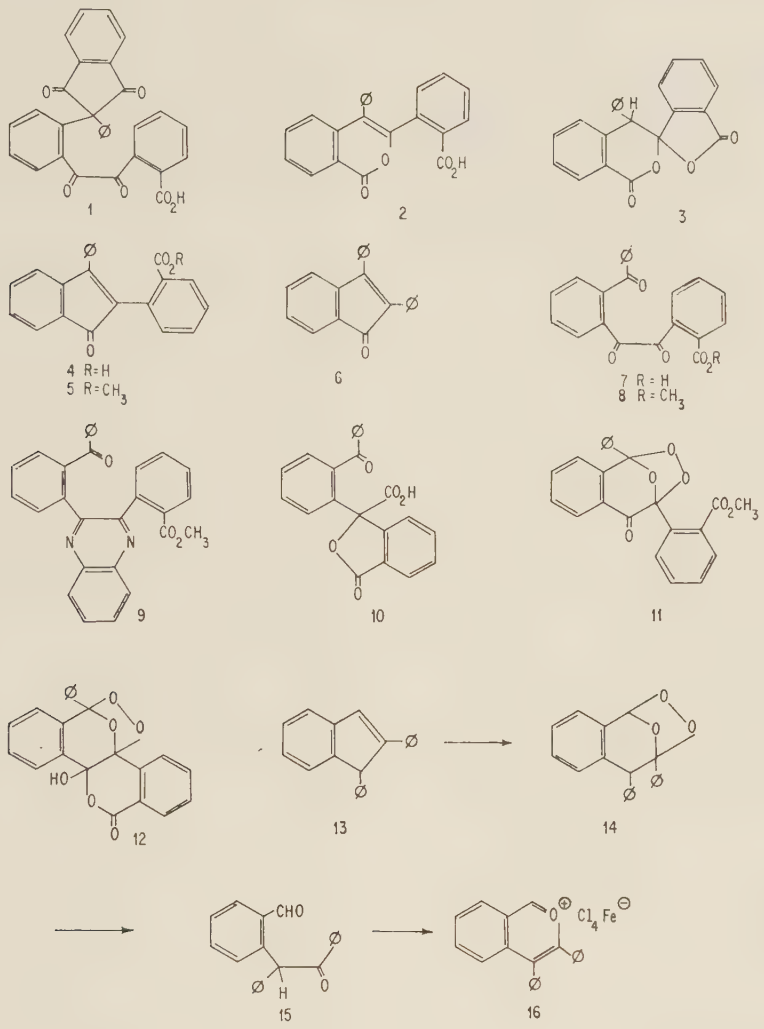
Action des oxydants sur le nouvel acide orangé

Ce dernier résultat ne donnant qu'une indication sur le squelette de l'acide orangé, il a fallu recourir à une démonstration de structure par dégradation. Elle a permis de fixer la position du carboxyle sur le squelette de la diphénylindone, et, par là, d'établir qu'il s'agissait de l'acide *4* [(*o*.carboxyphényl)-2 phényl-3 indone]. Cette démonstration a été conduite par oxydation selon deux processus, chaque processus apportant,

(*) Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une note aux Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences [22].

[22] J. RIGAUDY et Ph. AUBRUN, *C. R. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 3143.

[23] Voir premier chapitre.



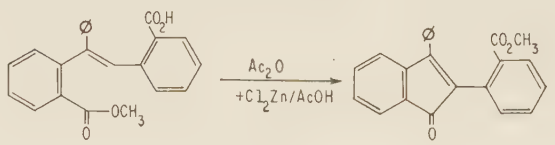
cn plus de sa valeur démonstrative, quelques renseignements sur les propriétés de l'acide *4* :

1° On a effectué en premier lieu une oxydation énergique par CrO_3 acétique. La comparaison des produits obtenus, l'acide phtalique et l'acide *o*.benzoylbenzoïque, avec ceux qui se forment à partir de la diphénylindone *6* lorsqu'on traite celle-ci dans les mêmes conditions, à savoir l'acide benzoïque et l'acide *o*.benzoylbenzoïque, fixe déjà sans ambiguïté la position du carboxyle en ortho sur le phényle situé en 2.

2° On peut encore effectuer la dégradation oxydante de l'acide *4* en deux temps, mais le cours de la dégradation est plus simple si l'on opère sur un dérivé du carboxyle, ce qui présente l'avantage supplémentaire de « marquer » la fonction acide : nous avons utilisé l'ester méthylique *5* ([24]).

Le premier temps est la coupure de la double liaison du cycle indone : on le réalise par MnO_4K acétonique ou bien par l'ozone. Dans ce dernier cas, on passe par l'intermédiaire de l'ozonide cristallisé, étudié ci-dessous, qu'il faut réduire ensuite par IK. On obtient, dans l'un et l'autre cas, un produit neutre jaune, à fluorescence jaune, que ses propriétés désignent comme étant l'ester à fonction α-dicétonique *8*. En effet, son

([24]) Cet ester méthylique a déjà été mentionné dans la littérature (H. J. E. Loewenthal et R. Pappo, *J. chem. Soc.*, 1952, 4799). Il était obtenu par une cyclisation de l'acide-ester C accompagnée d'une migration simultanée de l'alcoyle de la fonction ester. Par suite, la structure de ce composé orangé, de même point de fusion que le nôtre, restait hypothétique, puisqu'elle n'était ultérieurement étayée que par une analyse centésimale et celle d'une dinitro-2,4 phénylhydrazone.



spectre UV laisse supposer que l'on a affaire à un dérivé benzilique (fig. 2) ; son spectre RMN indique qu'il possède 16 protons répartis entre 13 aromatiques et 3 rassemblés en un pic ($\tau = 6{,}19$ ppm) caractéristique d'une fonction ester méthylique ; enfin, la région du carbonyle de son spectre IR présente trois bandes, à 1 710, 1 702 et 1 645 cm^{-1}, qu'on peut respectivement attribuer aux C = O des groupes ester aromatique, α-dicétonique et diarylcétonique.

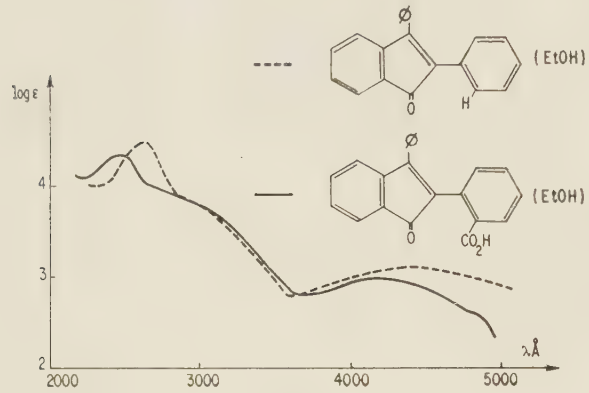


FIG. 1.

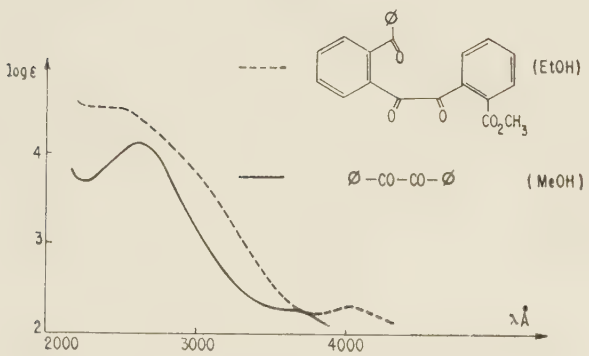


FIG. 2.

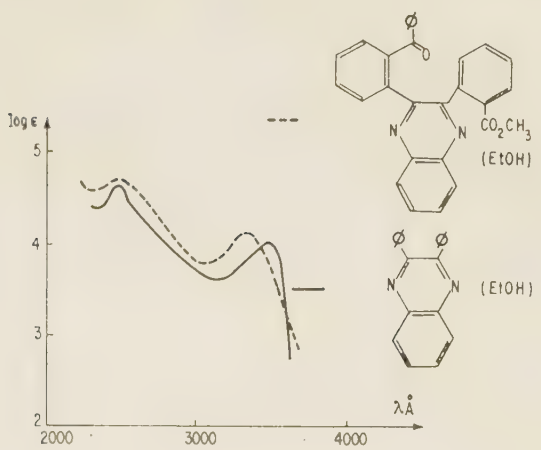


FIG. 3.

Conséquence de sa structure, le composé jaune *8*, qui possède quatre fonctions carbonylées, se devait de réagir avec l'orthophénylènediamine : on peut préciser que le produit incolore isolé est la diarylquinoxaline *9* sur la foi des spectres UV (fig. 3) et IR où l'on ne note dans la région du carbonyle que deux bandes à 1 715 cm^{-1} (C = O d'ester) et 1 650 cm^{-1} (C = O de diarylcétone).

Le second temps se réalise par une oxydation chromique analogue à celle du 1°, mais ici, à côté de l'acide *o*.benzoylbenzoïque, l'acide phtalique est obtenu sous forme d'ester méthylique acide, comme on devait s'y attendre.

Si au lieu de son ester méthylique *5*, c'est l'acide orangé *4* lui-même que l'on soumet aux conditions d'oxydation ménagée, on isole, à la place de l'acide α-dicétonique théoriquement attendu, *7*, un monoacide, dimorphe, que l'on obtient également par saponification alcaline de l'ester α-dicétonique *8*. Son spectre IR, qui présente dans la région du carbonyle des bandes à 1 785, 1 690 et 1 650 cm^{-1} qu'on peut respectivement attribuer à des carbonyles de fonctions γ-lactone, acide carboxylique et cétone diarylée, est en accord avec la structure *10* qui se déduit de celle de l'acide hypothétique *7* par un réarrangement benzilique suivi d'une lactonisation. L'on observe, comme prévu, dans la zone de vibration de valence de l'OH de l'acide *10*, les deux bandes de faible intensité vers 2 650 et 2 530 cm^{-1} caractéristiques d'un OH d'acide dimérisé. Mais on observe aussi un pic de moyenne importance à 3 270 cm^{-1} : il doit être le fait, à notre avis, d'une chélation intramoléculaire dont l'étude, contrariée par la faible solubilité de l'acide *10*, sort du cadre de notre travail. Néanmoins, ainsi que l'a montré un spectre pris en solution très diluée (environ 10^{-4} M dans CCl_4), cette chélation semble moins forte que celle provoquant la dimérisation de la molécule par les fonctions — CO_4H.

Il va de soi qu'un réarrangement benzilique n'est pas surprenant lors de la saponification alcaline de l'ester *8*, bien que les conditions employées (dissolution à froid dans la potasse méthanolique à 10 p. 100) n'auraient pas dû, selon les exemples connus [25], le provoquer. Mais le fait qu'on l'observe lors de la réduction de l'ozonide de *4* par IK en solution acétique, c'est-à-dire dans un milieu acide, montre qu'il est particulièrement aisé. L'extrême sensibilité de l'acide hypothétique *7* dans ce milieu acide qui n'affecte ni l'acide α-dicétonique *1* ni l'ester α-dicétonique *8* est probablement à mettre au compte de la présence simultanée des substituants électronégatifs Φ CO — et — CO_2H dans les positions ortho du motif benzilique.

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, l'ester *5* donne avec un bon rendement un ozonide cristallisé, incolore et peu stable, *11* ; l'analyse élémentaire cor-

[25] J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Cahiers de Synthèse Organique*, Masson et Cie, éd., Paris, 1960, **6**, 160.

respond bien à la fixation d'une mole d'ozone par mole. Il en va de même avec l'acide correspondant *4* qui fournit un autre ozonide, mais à caractère acide, beaucoup plus stable que l'ozonide *11*. Son spectre IR conduit à le considérer comme le lactol *12* ; en effet, à la place des deux pics que l'on s'attendrait à voir apparaître dans la région du carbonyle à peu près aux mêmes positions que pour l'acide orangé *4*, on n'observe qu'une seule bande, à 1 705 cm^{-1}, qui, associée à une autre bande, à 3 290 cm^{-1}, dans le domaine de l'hydroxyle, peut être attribuée à un groupement δ-lactol.

L'obtention assez facile de ces ozonides doit être en rapport avec la relative stabilité des ozonides d'indones disubstituées ou, plus généralement, de ceux de composés cycliques à cinq chaînons, les cyclopentènes par exemple, phénomène déjà noté par certains auteurs [26] [27].

En relation avec ces résultats, je signale avoir obtenu le dernier ozonide qui n'ait pas encore été décrit dans la série des diphénylindènes où les phényles sont portés par deux carbones différents du cycle pentagonal. Le diphényl-1,2 indène-2, *13*, conduit à un ozonide, *14*, recristallisable dans l'éthanol, et qu'on peut réduire par l'iodure de potassium acétique en un aldéhyde jusqu'ici inconnu. La structure *15* de cet aldéhyde est étayée par son spectre IR : bandes à 2 830 et 2 750 cm^{-1} (hydrogène aldéhydique non lié d'un benzaldéhyde orthosubstitué [28]), large bande à 1 680 cm^{-1} (carbonyles de benzaldéhyde et d'acétophénone). Cette structure se trouve en outre confirmée par les données du spectre RMN (en solution dans CS_2 avec le tétraméthyl-silane comme étalon interne) : à côté d'un proton aldéhydique à $\tau = 0{,}3$ ppm, on observe un massif de 15 protons qui doit comprendre les 14 protons aromatiques et, noyé parmi eux, le proton tertiaire. Enfin, cet aldéhyde donne, par réaction avec Cl_3Fe anhydre, un sel coloré en rouge brun dont la formation établit le caractère de composé δ-carbonylé de l'aldéhyde *15*. Par suite, ce sel doit être le chloroferrate de diphényl-3,4 isobenzopyrylium, *16*.

Mécanisme de la transformation alcaline de l'acide *1* en acide *4*

La transformation de l'acide *1* en l'ensemble des composés *2*, *3* et *4* se fait uniquement en milieu alcalin. Bien que *2* et *3* soient des corps plus chargés en oxygène que *4*, ils ne peuvent provenir de l'autoxydation d'un intermédiaire réactionnel : en effet, si l'on opère à l'abri de l'air, on obtient les mêmes composés avec des rendements comparables.

Il est certain, d'après ce que nous avons vu sur la fragilité du cycle de la diphénylindanedione en milieu alcalin, que l'action du nucléophile $OH^{\ominus}$ détermine d'abord l'ouverture hydrolytique du cycle indanique de l'acide *1*. Celle-ci conduit au diacide *17* dont la partie *o*.carboxydésyle est ici représentée sous forme anionique par deux de ses formes limites mésomères *17a* et *17b* ; cette dernière est, de plus, en équilibre de tautomérie avec la forme lactol *17c*.

La carbanion de *17a* peut se condenser sur l'un des carbonyles activés de la fonction α-dicétonique en formant, par une cyclisation réversible [29], l'indanone *18*. Cette dernière, par une perte d'acide phtalique, qui déplace l'équilibre, s'aromatise en l'acide orangé *4*.

Il est également possible de rendre compte de la formation des composés secondaires de la réaction, les lactones *2* et *3*, par une extension du mécanisme qui vient d'être exposé pour l'acide *4*. Les formes énol-acide *17b* et γ-lactol *17c* du diacide *17* sont elles-mêmes tautomères respectivement de *17d* et de *17e* résultant d'une hémiacétalisation transannulaire opérée sur *17b* et *17c*. L'hémiacétalisation transannulaire est un phénomène connu, bien que peu fréquent : Cope et Fenton [30] en ont décrit un exemple et, plus récemment, Rigaudy et Nédélec [31] ont montré que l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiène-4,5 existe en équilibre entre les formes α-dicétonique *19* et hémiacétalique *20*. Si ce phénomène s'est produit dans notre cas, c'est que les structures *17d* et *17e* où l'on reconnaît le squelette de l'isochromanne, conduisent par élimination de phtalaldéhyde (*) aux composés *2* et *3* dont nous avons vu au premier chapitre qu'ils sont très stables.

Le mécanisme que nous venons de proposer présente l'intérêt d'expliquer d'un seul coup la formation simultanée des composés *2*, *3* et *4* par l'évolution différente de formes dérivées du diacide *17*, produit d'ouverture de l'acide initial *1*.

---

[26] R. Criegee, P. de Bruyn et G. Lohaus, *Ann. der Chemie*, 1953, **583**, 19.

[27] R. Criegee, A. Kerckow et H. Zinke, *Chem. Ber.*, 1955, **88**, 878.

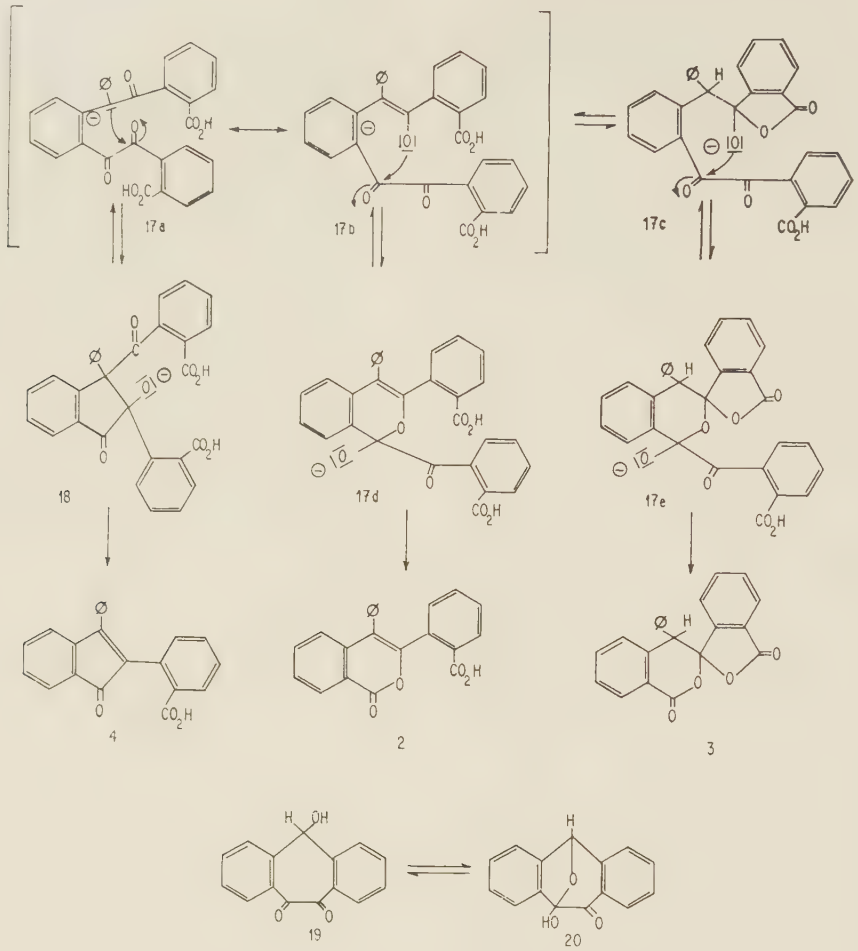
[28] S. Pinchas, *Analyt. Chem.*, 1957, **29**, 334.

[29] Voir par exemple : J. Mathieu et A. Allais, *Cahiers de Synthèse Organique*, Masson et Cie, éd., Paris, 1959, **5**, 244.

[30] A. C. Cope et S. W. Fenton, *J. amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1668.

[31] J. Rigaudy et L. Nédélec, *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 648.

(*) Il ne nous a malheureusement pas été possible de l'isoler en raison, probablement, de sa solubilité dans les solutions aqueuses.



Remarques sur des propriétés de l'acide *4*

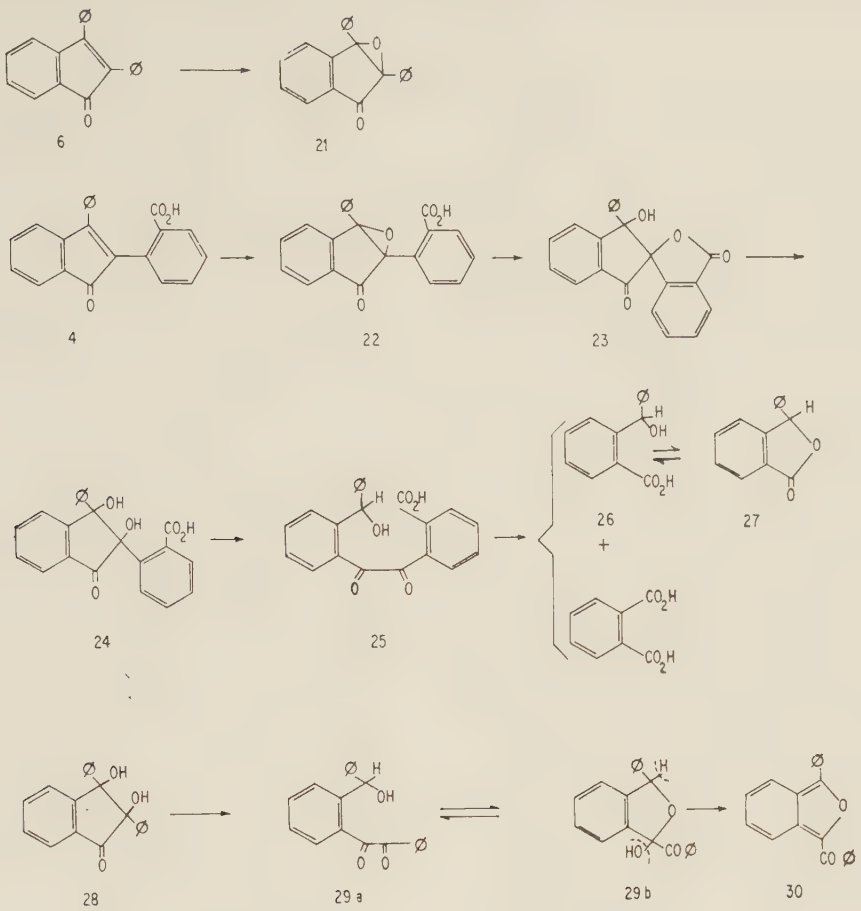
Nous avons noté chez l'acide *4* quelques propriétés qui traduisent l'encombrement de la molécule au voisinage du carboxyle. Par des effets d'ordre stérique ou d'ordre purement chimique, ces propriétés marquent une différence de comportement entre l'acide *4* et la diphénylindone *6*, que n'aurait pas laissé escompter, *a priori*, la présence supplémentaire d'un simple carboxyle.

1° L'introduction d'un carboxyle en ortho sur le phényle 2 provoque un accroissement d'empêchement stérique de coplanéité par rapport à la diphénylindone, *6*. C'est ce que confirme l'interprétation du spectre UV et visible de l'acide *4* qui présente un net effet hypsochrome (140 Å) par rapport à la diphénylindone *6*. Dans ces conditions, on pouvait prévoir que l'estérification de l'acide *4* serait lente. On le constate effectivement : après un reflux de 3 h 45 mn dans du méthanol chlorhydrique à 5 p. 100, on retrouve, encore à l'état libre, 3 p. 100 de l'acide.

2° ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE ALCALINE. — L'action de l'eau oxygénée alcaline sur la diphénylindone, *6*, ainsi que sur la majorité des indones décrites dans la littérature, se limite à la formation de l'époxyde [32], *21*, qui est donc stable dans ce milieu alcalin. Dans ces mêmes conditions, l'acide *4* est dégradé en acide phtalique (Rdt : 78 p. 100) et monophénylphtalide, *27* (Rdt : 71 p. 100), lactone du phényl (*o*.carboxyphényl) carbinol, *26*.

Pour expliquer cette scission qui semble séparer le comportement de l'acide *4* de celui de la diphénylindone *6*, il est logique d'admettre que l'acide *4* conduit, tout d'abord, lui aussi, à un époxyde, *22*. Nous supposons — et c'est le point clef sur lequel nous reviendrons plus loin — que l'hydrolyse de l'époxyde *22* en glycol *24* est réalisée, via la lactone *23*, au moyen d'une attaque

[32] E. WEITZ et A. SCHEFFER, *Chem. Ber.*, 1921, **54**, 2327.



nucléophile intramoléculaire de l'époxyde par l'ion carboxylate de *22*, suivie de la saponification de la lactone de *23*. On peut ultérieurement prévoir une facile scission du glycol *24*, analogue à celle d'un pinacol aromatique [33] en composé *25*. La fonction α-dicétonique de ce dernier est alors oxydée avec libération d'acide phtalique et de phényl (*o*.carboxyphényl) carbinol *26*, qui se lactonise en monophénylphtalide, *27*, par acidification du milieu.

Ce mécanisme est à rapprocher de la première partie d'un autre schéma, proposé par Allen et Gates pour expliquer la conversion en milieu alcalin du glycol *28* (qui est le glycol *24* sans carboxyle) en l'isobenzofuranne *30* [34]. Les auteurs envisagent, comme nous, une scission alcaline du glycol *28* en l'alcool secondaire *29a*. Le groupement α-dicétonique de ce dernier n'a aucune tendance à se couper dans un milieu qui n'est pas oxydant ; mais une déshydratation transannulaire transforme la forme tautomère hémiacétalique *29b* en l'isobenzofuranne *30*.

Revenons sur l'ouverture nucléophile des époxydes. Leur scission par les réactifs nucléophiles n'est pas l'apanage des plus forts d'entre eux. L'action des nucléophiles forts tels que $OR^{\ominus}$ ou $OH^{\ominus}$, est certes la plus classique, mais on connaît aussi des attaques menées avec succès par des amines, par le sel de sodium de l'ester malonique [35] et même par l'ion thiosulfate [36]. Il n'est pas improbable, bien que nous n'en ayons pas relevé d'exemple dans la littérature, qu'une telle ouverture puisse être réalisée par un ion carboxylate. Dans notre cas, le pouvoir nucléophile de l'ion carboxylate, bien que moins important que celui de $OH^{\ominus}$, se révèle plus efficace pour une raison stérique qui est une conséquence de l'encombrement de la molécule au niveau des phényles. La proximité des fonctions époxyde et carboxyle est probablement un important facteur favorisant l'ouverture de l'époxyde *22* en glycol *24* par l'intermédiaire d'un effet d'assistance de l'ion carboxylate.

[33] Voir par exemple : J. Mathieu et A. Allais, *Cahiers de Synthèse Organique*, Masson et Cie, éd., Paris, 1959, **5**, 285.

[34] C. F. H. Allen et J. W. Gates Jr, *J. amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1230.

[35] E. E. Van Tamelen, G. Van Zyl et G. D. Zuidema, *J. amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 488.

[36] R. E. Parker et N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, 1959, **59**, 741.

Partie expérimentale

Acide (*o*.carboxyphényl)-2 phényl-3 indone, *4*

Action de la soude N sur l'acide *1*. — A) A L'ABRI DE L'AIR. — Un tube scellé sous vide contenant 900 mg d'acide *1* et une bille de verre est introduit dans une ampoule de 50 ml contenant 15 ml de soude aqueuse N, que l'on scelle sous vide. Par agitation, on brise la 1re ampoule à l'intérieur de la 2e, et l'acide *1* se dissout en orangé. Après 3 minutes, on ouvre l'ampoule extérieure au sein de 20 ml d'HCl aqueux à 20 p. 100. Par extraction à HCl du précipité orangé, on obtient une résine orangée qui, par lavage à l'éthanol puis au benzène, conduit à 192 mg d'acide *4*, F_{inst} : 251°-252°. La chromatographie des résines résiduelles sur gel de silice non activé donne : 1° par élution au benzène (0,75 l), une résine incolore qui cristallise dans l'éther : 74 mg, F_{inst} : 200°-202°, de dilactone *3*, identifiée par un point de fusion en mélange et un spectre IR ; 2° par élution au mélange benzène à 5 p. 100 d'éther (0,5 l), une résine orangée cristallisant dans l'oxyde d'isopropyle : 83 mg, F_{inst} : 245°-247° d'acide *2* ; 3° par élution au mélange benzène à 10 p. 100 d'éther ([21]), une résine orangée dont on sépare au benzène chaud 114 mg, F_{inst} : 245°-247° d'acide *4*, moins soluble, de 44 mg de cristaux incolores, F_{inst} : 210°-212° de lactone acide identifiée par un spectre IR ; 4° par élution à l'éther (2,5 l), 168 mg de cristaux incolores, F_{inst} : 234°, d'acide phtalique identifié par un point de fusion en mélange.

En résumé, on a retiré 7 p. 100 de dilactone *3*, 11 p. 100 de lactone acide *2*, 53 p. 100 d'acide phtalique et 59 p. 100 d'acide orangé *4*.

B) A L'AIR. — Mêmes résultats.

Prismes orangés, F_{inst} : 251°-252° (benzène). Soluble dans les alcalis aqueux. Peu soluble dans la plupart des solvants organiques sauf l'acétone.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_3$: Calc. p. 100 : C, 80,97 ; H, 4,32 ; H_{mob}, 0,30. — Tr. : C, 81,23 ; H, 4,41 ; H_{mob}, 0,28.

Masse moléculaire : déterminée par dosage au moyen d'une solution de potasse titrée (environ 0,01 N). Indicateur : phtaléine du phénol. Tr. M = 354 ± 30 ($C_{22}H_{14}O_3$, M_{calc} = 326,33).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH acide à 2 640 et 2 550 cm^{-1} (f) ; C = O de cétone à 1 715 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 680 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 610 cm^{-1} (m).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 460 (4,34) ; épaulement vers 2 800 (3,93) ; 4 120 (2,99) ; épaulement vers 4 800 (2,58) (fig. 1).

Ester méthylique 5. — Par reflux pendant 3 heures de 428 mg d'acide *4* ; on sépare au moyen d'une solution de CO_3Na_2 15 mg d'acide de départ inaltéré, de 423 mg (98 p. 100) d'ester *5*, F_{inst} : 143°-145°.

Cristaux orangés cubiques, F_{inst} : 150°-151° (méthanol). Légèrement plus soluble que l'acide *4* dans les solvants organiques.

Anal. : $C_{23}H_{16}O_3$: Calc. p. 100 : C, 81,16 ; H, 4,74 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 81,06 ; H, 4,75 ; H_{mob}, 0.

Spectre UV (éther) : λ_{max} Å (log ε) : 2 450 (4,47) ; épaulement à 2 780 (4,05) ; 4 120 (3,09).

SAPONIFICATION DE L'ESTER *5* EN ACIDE *4*. — A la température ordinaire, on dissout en agitant 39 mg d'ester dans 10 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100. Au bout de 10 minutes, on dilue à l'eau, acidifie et extrait à l'éther. Au moyen d'une séparation à CO_3Na_2, à côté de 26 mg (F_{inst} : 145°-146°) d'ester inaltéré, on isole 11 mg d'acide orangé *4*, F_{inst} : 252°.

DÉCARBOXYLATION DE L'ACIDE *4*. — On chauffe à 275° dans un appareil à sublimer, sous pression réduite, un mélange intime de 20 mg d'acide *4* et de 880 mg de poudre de cuivre. Le tube central condense des gouttelettes rouges qu'on reprend à l'éther, fractionné ensuite à CO_3Na_2. La phase neutre est constituée par 7 mg de cristaux rouges, F_{inst} : 150°-151°, sans dépression avec un échantillon de diphénylindone *6*. On récupère 2 mg d'acide de départ, F_{inst} : 250°.

OXYDATION CHROMIQUE DE L'ACIDE *4*. — On porte au reflux, pendant 3 minutes, 98 mg d'acide *4* et 100 mg de CrO_3 en solution dans 5 ml d'acide acétique. On dilue à l'eau (20 ml), extrait à l'éther dont le résidu, séché dans un exsiccateur à KOH, est fractionné par chromatographie sur gel de silice non activé. Par élution au mélange benzène à 10 p. 100 d'éther, on obtient une résine qui cristallise dans l'éther aqueux : on lave au benzène et recueille 37 mg (54 p. 100) d'acide *o*.benzoylbenzoïque hydraté, F_{inst} : 85° puis 124° (F en mélange avec un échantillon pur : 85° puis 125°). Par élution au mélange benzène à 25 p. 100 d'éther, on recueille une résine incolore qui cristallise dans le benzène : 34 mg (68 p. 100), d'acide phtalique, F_{inst} : 230° (F en mélange avec un échantillon pur : 236°).

Oxydation de l'acide *4* et de son ester méthylique *5* par MnO_4K dans l'acétone

1° Cas de l'ester *5*. O-carboxyméthyl *o'*-benzoyl benzile *8*. — On mélange les solutions acétoniques froides de 95 mg d'ester 5 dans 15 ml et de 68 mg de MnO_4K (excès de 9 p. 100) dans 70 ml. Il se forme un précipité brun de MnO_2. Après 24 heures d'abandon, on essore le précipité brun et on le lave à l'éther. L'éva-

poration du filtrat fournit une résine jaunâtre qui cristallise dans l'éthanol. On recueille 84 mg (82 p. 100) d'ester *8*, F_{inst} : 120°-122° (éthanol).

Tablettes hexagonales jaunes à fluorescence jaune; soluble dans l'éther et le chloroforme, moins dans l'éthanol, presque pas dans l'éther isopropylique.

Anal. : $C_{23}H_{16}O_5$: Calc. p. 100 : C, 74,18 ; H, 4,33 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 74,3 ; H, 4,5 ; H_{mob}, 0,06.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'ester à 1 710 cm^{-1} (F) ; C = O de dicétone-α à 1 702 cm^{-1} (F) ; C = O de diarylcétone à 1 645 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 500 (4,48), 4 500 (2,29) (fig. 2).

Spectre RMN ($CDCl_3$) : 13 protons aromatiques et 3 protons rassemblés en un pic à τ = 6,19 (*).

QUINOXALINE *9*. — On mélange les solutions acétiques tièdes de 92 mg de l'ester *8* dans 4 ml et 40 mg (excès de 37 p. 100) d'*o*.phénylènediamine dans 1 ml. On abandonne une nuit la liqueur limpide. L'éther d'extraction du précipité incolore formé par dilution aqueuse est lavé à HCl 20 p. 100 ; son évaporation fournit une résine qui cristallise dans le mélange éther, éthanol, oxyde d'isopropyle, et conduit à 72 mg (66 p. 100) de quinoxaline *9*, F_{inst} : 178°-180°.

Prismes courts et réfringents, F_{inst} : 184°-186° (éthanol). Peu soluble dans l'éthanol froid.

Anal. : $C_{29}H_{20}O_3N$: Calc. p. 100 : C, 78,36 ; H, 4,54 ; H_{mob}, 0 ; N, 6,30. — Tr. : C, 78,31 ; H, 4,72 ; H_{mob}, 0,06 ; N, 6,12.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'ester à 1 715 cm^{-1} (F) ; C = O de diarylcétone à 1 650 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 450 (4,70), 3 300 (4,08) (fig. 3).

RÉARRANGEMENT BENZILIQUE DE L'ESTER *8* EN ACIDE *10*. — En 2 minutes, on dissout à froid 133 mg d'ester dans 2 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100. On acidifie la liqueur jaune limpide préalablement diluée à l'eau et on extrait à l'éther le précipité incolore. Après traitement, on obtient un gel incolore qui cristallise dans l'éther : 90 mg (65 p. 100), F_{inst} : 163°-165° d'acide *10*.

Corps incolore dimorphe : tablettes rectangulaires, F_{inst} : 132° (benzène) et touffes d'aiguilles, F_{inst} : 165°-167° (éther). Le dimorphisme a été établi par l'identité des spectres IR des deux variétés. On passe de la variété F : 132° à la variété F : 163° soit par dissolution et cristallisation dans l'éther, soit par un chauffage de 10 minutes à 80°. Soluble dans les solutions alcalines aqueuses.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_5$: C, 73,74 ; H, 3,94 ; H_{mob}, 0,29. — Tr. : C, 73,8 ; H, 4,1 ; H_{mob}, 0,37.

Masse moléculaire : dosage de l'acide par une solution de potasse titrée (environ 10^{-2} N). Indicateur : phtaléine du phénol. M_{tr} = 341 ± 17 ($C_{22}H_{14}O_5$, calc. M = 358,33).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH chélaté à 3 270 cm^{-1} (m) ; OH d'acide à 2 650 et 2 530 cm^{-1} (f) ; C = O de γ-lactone à 1 785 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 690 cm^{-1} (F) ; C = O de diarylcétone à 1 650 cm^{-1} (F).

(En solution environ 10^{-4} M dans CCl_4) : OH acide à 2 740 et 2 620 cm^{-1} (f) ; C = O de γ-lactone à 1 785 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 710 cm^{-1} (F) ; C = O de diarylcétone à 1 650 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ Å (log ε) : épaulement vers 2 500 (4,20).

OXYDATION CHROMIQUE DE L'ESTER *8*. — Elle se réalise comme celle de l'acide *4*. A partir de 43 mg d'ester, on sépare par chromatographie, dans une première élution par le benzène à 10 p. 100 d'éther (200 ml) : 12 mg (60 p. 100) d'acide *o*.benzoyl-benzoïque hydraté, F_{inst} : 85° puis 124° ; dans une seconde élution par ce même mélange (300 ml), on isole 15 mg (71 p. 100) de cristaux incolores, F_{inst} : 80°-82°, sans dépression avec un échantillon authentique de phtalate acide de méthyle (F_{inst} : 83°) préparé suivant [37].

2° Cas de l'acide *4*. — On mélange les solutions acétoniques de 74 mg d'acide *4* dans 15 ml et de 60 mg de MnO_4K (excès de 15 p. 100) dans 60 ml. Il se forme aussitôt un précipité brun. Après un repos de 48 heures, on essore ce précipité brun, et on le lave à l'eau acidulée puis à l'éther. Les liqueurs organiques évaporées sont reprises à l'éther qui fournit une résine légèrement jaune : elle cristallise dans l'éther : 60 mg (74 p. 100) d'acide *10*, F_{inst} : 165°-167°.

Ozonation de l'acide orangé *4* et de son ester méthylique *5*

1° Cas de l'acide *4*. — On fait passer un courant d'oxygène ozonisé à travers une solution jaune-orangé de 130 mg d'acide *4* dans de l'acétate d'éthyle à 20°. La décoloration s'opère en 10 minutes. Au bout de 20 minutes, on évapore sous vide le solvant à une température inférieure à 30°. La résine cristallise dans l'éther ; après 2 lavages à l'éther, on retire 125 mg (83 p. 100) d'ozonide *12* explosant vers 160°-170°.

Feuillets incolores carrés ; T_{expl} : 160°-170° ; à la température ordinaire, l'ozonide se décompose en une huile visqueuse au bout de 3 mois.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_6$: Calc. p. 100 : C, 70,58 ; H, 3,77 ; O, 25,65. — Tr. : C, 70,63 ; H, 3,94 ; O, 25,57.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH chélaté à 3 290 cm^{-1} (F) ; C = O de δ-lactol à 1 705 cm^{-1} (F).

(*) Référence interne : tétraméthylsilane. Déplacement chimique exprimé en τ = 10 + δ p. p. m. ; température = 25°.

[37] A. HALLER, *C. R. Acad. Sci.*, 1892, **114**, 1327.

Spectre UV (éthanol) : λ Å (log ε) : épaulements vers 2 800 (3,53) et 2 400 (4,16).

2° **Cas de l'ester *5*.** — On opère comme dans le cas précédent. A partir de 111 mg d'ester *5*, on obtient une résine qui cristallise difficilement, au mieux dans l'oxyde d'isopropyle. Après lavage à l'éther éthylique, on recueille 64 mg (50 p. 100) d'ozonide incolore *11*, F_{inst} : 122°-128°, T_{expl} vers 170°.

Parallélépipèdes rectangles incolores et réfringents. Peu soluble dans l'éthanol. A température ordinaire, l'ozonide se décompose en une huile visqueuse au bout d'une semaine.

Anal. : $C_{23}H_{16}O_6$: Calc. p. 100 : C, 71,13 ; H, 4,15. — Tr. : C, 71,27 ; H, 4,36.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O d'ester et de cétone à 1 715 cm^{-1}.

Réduction des ozonides *11* et *12*

1° **Cas de l'ozonide acide *12*.** — On abandonne une nuit la solution brune dans l'acide acétique de 15 mg d'ozonide acide *12* et de 100 mg de IK. La liqueur est décolorée par addition d'hypophosphite de sodium en solution dans HCl dilué. Par évaporation de l'éther d'extraction du précipité, on obtient une résine incolore qui cristallise dans le mélange éther-oxyde d'isopropyle. On recueille 9 mg (64 p. 100) de cristaux incolores, F_{inst} : 165°, sans dépression avec l'acide *10*.

2° **Cas de l'ozonide neutre *11*.** — On opère comme dans le cas précédent. A partir de 50 mg d'ozonide *11*, on recueille 38 mg (79 p. 100) de cristaux jaunes à fluorescence jaune, F_{inst} : 118°-120°, ne dépressionnant pas avec un échantillon d'ester *8*.

Oxydation de l'acide orangé *4* par l'eau oxygénée alcaline

A une solution orangée de 136 mg d'acide *4* dans 10 ml de NaOH 2,5 N, on ajoute 2 ml d'eau oxygénée à 110 vol. La liqueur se décolore en quelques minutes, et, après une nuit de repos, on l'acidifie. Par extraction à l'éther du précipité incolore, on obtient une résine incolore qui, par lavage au benzène, donne 22 mg de cristaux, F_{inst} : 240°, d'acide phtalique. La chromatographie des résines résiduelles, sur gel de silice non activé, donne : 1° par élution au benzène à 8 p. 100 d'éther, une résine incolore qui cristallise dans l'oxyde d'isopropyle : 65 mg, F_{inst} : 109°-111° de monophénylphtalide (F échantillon pur : 115°), identifié par un spectre IR ; 2° par élution à l'éther, on recueille une résine incolore qui cristallise dans le benzène : 32 mg, F_{inst} : 232° d'acide phtalique (identifié par un point de fusion en mélange).

En résumé, on a isolé du monophénylphtalide (Rdt : 71 p. 100) et de l'acide phtalique (Rdt : 78 p. 100).

Série du diphényl-1,2 indène, *13*

OZONIDE DE DIPHÉNYL-1,2 INDÈNE, *14*. — A température ordinaire, on fait passer un courant d'oxygène ozonisé à travers une solution de diphénylindène *13* (1,138 g) dans l'acétate d'éthyle (40 ml). Par évaporation sous vide à une température inférieure à 30°, on obtient des cristaux incolores de *14*, souillés par une résine jaune ; après lavage et recristallisation dans l'éthanol, on recueille 889 mg (67 p. 100), F_{inst} : 141°-143°.

Prismes rectangulaires incolores : F_{inst} : 141°-143° (éthanol). Peu soluble dans l'éthanol. L'ozonide, qui n'explose qu'au-dessus de 200°, se décompose à température ordinaire en une huile visqueuse au bout de 9 mois.

Anal. : $C_{21}H_{16}O_3$: Calc. p. 100 : C, 79,73 ; H, 5,10 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 79,6 ; H, 5,1 ; H_{mob}, 0,12.

Spectre IR (en suspension dans de l'huile de vaseline) : pas de bande OH, C = O ou C = C. Par contre, on relève la bande d'un C-O tertiaire à 875 cm^{-1} (m), déjà notée par Criegee [38] dans des spectres d'ozonides.

(HYDROXYMÉTHYLÈNE)-2′ PHÉNYLDÉSYLE, *15*. — On réduit de la façon habituelle l'ozonide *14* (118 mg) par IK acétique et élimine l'iode par l'hypophosphite de sodium en solution acide. L'aldéhyde cristallise dans l'oxyde d'isopropyle : 79 mg (70 p. 100), F_{inst} : 113°-118°.

Il est à noter qu'un essai de réduction de l'ozonide par le zinc acétique à 70° pendant 30 minutes a conduit, à côté de l'ozonide *14* récupéré, à un peu d'aldéhyde *15*. Nous signalons par ailleurs, que l'ozonation du diphénylindène *13* dans le chlorure de méthylène en présence de pyridine, à — 80°, suivant une technique dérivée de [39] ne conduit pas directement à l'aldéhyde *15*, mais à l'ozonide *14*.

Parallélépipèdes rectangles incolores, F_{inst} : 118°-119° (éthanol). Soluble dans le benzène, le sulfure de carbone ; peu soluble dans l'éthanol, l'oxyde d'isopropyle.

L'aldéhyde *15* se dissout dans la potasse méthanolique à 10 p. 100 avec une coloration rouge qui disparaît en 72 heures.

Halochromie jaune.

Anal. : $C_{21}H_{16}O_2$: Calc. p. 100 : C, 83,98 ; H, 5,37 ; H_{mob}, 0,33. — Tr. : C, 84,1 ; H, 5,6 ; H_{mob}, 0,13.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C—H d'aldéhyde à 2 830 cm^{-1} (épaulement) et 2 750 cm^{-1} (m) ; C = O d'acétophénone et d'aldéhyde à 1 680 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 500 (4,45), 2 885 (3,64).

[38] R. CRIEGEE et G. PAULIG, *Chem. Ber.*, 1955, **88**, 712.

[39] J. M. CONIA et P. LERIVEREND, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 1078.

Spectre RMN (CS_2). Référence interne : tétraméthylsilane. 1 proton aldéhydique à $\tau = 0{,}22$ ppm ; massif de 15 protons dans la région aromatique contenant l'hydrogène mobile (probablement à $\tau = 3{,}09$ ppm).

CHLOROFERRATE DE DIPHÉNYL-3,4 ISOBENZOPYRYLIUM, *16*. — On porte à 80° pendant 2 minutes une suspension dans l'acide acétique (2 ml) d'aldéhyde *15* (115 mg) et de chlorure ferrique anhydre cristallisé (85 mg). Tout se dissout. Au refroidissement, des cristaux jaune brun précipitent : essorés, ils sont lavés et recristallisés dans l'acide acétique. On recueille 130 mg (71 p. 100) de chloroferrate *16*, F_{inst} : 128°-130°.

Rhomboèdres jaunes, F_{inst} : 128°-130° (acide acétique). Soluble dans l'éthanol, moins dans l'acide acétique froid.

Anal. : $C_{21}H_{15}OCl_4Fe$: Calc. p. 100 : C, 52,43 ; H, 3,15 ; Cl, 29,55 ; Fe, 11,64. — Tr. : C, 52,1 ; H, 3,4 ; Cl, 29,2 ; Fe, 11,9.

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 305 (4,28), 3 060 (4,30) : c'est à la lente décroissance de cette bande (jusque vers 5 000 Å) que l'on doit la couleur du produit.

CHAPITRE III

TRANSFORMATIONS EN MILIEU ALCALIN DE DEUX DÉHYDRODIMÈRES DE LA PHÉNYL-2 INDANEDIONE-1,3

Le composé *1* et son produit de transposition thermique, *14*, sont des déhydrodimères de la phényl-2 indanedione-1,3 dont les molécules comportent quatre fonctions carbonylées : au moins deux d'entre elles sont incluses dans un cycle indanedionyle disubstitué susceptible de s'ouvrir aisément sous l'action des alcalis (ainsi qu'il résulte d'exemples décrits au cours des deux premiers chapitres). Cette ouverture donne naissance à un carbanion capable de se condenser sur un autre carbonyle. On peut donc s'attendre à des transformations complexes débutant par un clivage de cycle indanedione disubstituée : elles font l'objet de ce troisième chapitre.

I. Action de la potasse méthylique sur le déhydrodimère *1*

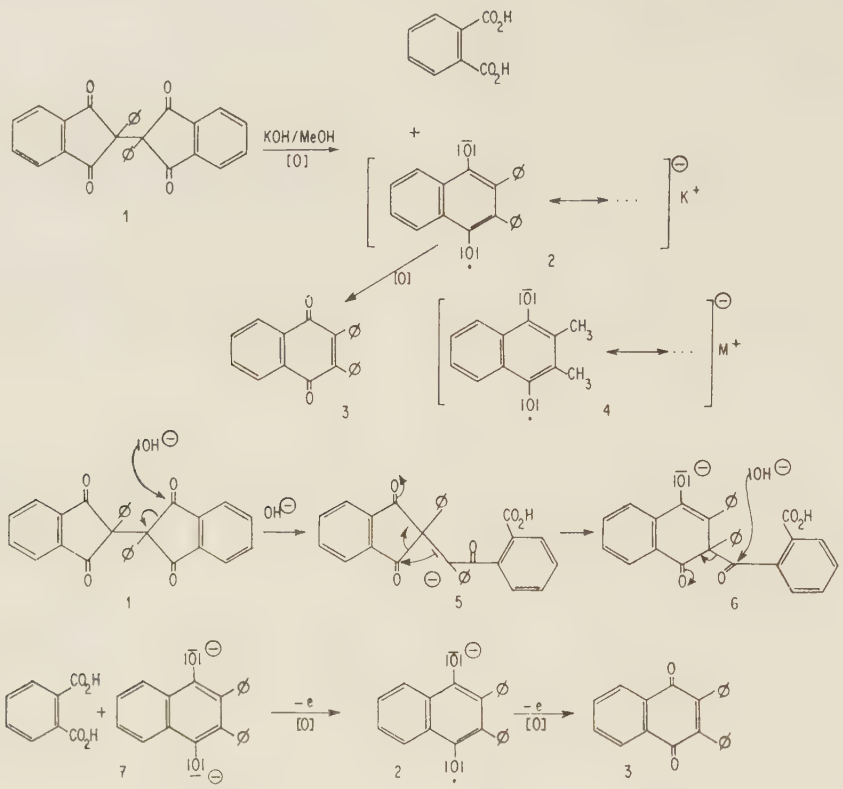
Le composé *1* est insoluble dans les solutions alcalines aqueuses, ainsi que le laisse supposer sa structure où ne figure aucun H à caractère acide. Par contre, il est transformé par l'action conjuguée de la potasse méthanolique bouillante et de l'air, qui déterminent finalement sa dégradation en acide phtalique (Rdt : 78 p. 100) et diphényl-2,3 naphtoquinone-1,4, *3* (Rdt : 92 p. 100).

Plus précisément, après un court reflux (10 minutes) de *1* dans KOH/MeOH à 10 p. 100, on sépare du phtalate de potassium un composé de couleur violette qui, moins soluble, cristallise par refroidissement et dilution aqueuse du milieu alcalin. Ce nouveau composé, un sel, donne un signal quand on le place dans la cavité d'un appareil de RPE, ce qui dénote très probablement un caractère radicalique ; il est oxydable, et, au contact de l'air, il se transforme rapidement en diphényl-naphtoquinone, *3*. Il doit, par suite, s'agir de la semi-quinone *2*. Les exemples de naphtosemiquinones ne sont pas rares dans la littérature, mais, à notre connaissance, elles n'ont toutes été caractérisées et étudiées qu'en solution alcaline : telle la diméthyl-2,3 naphtosemiquinone ([40]), *4*. Un anion-radical tel que *4* est, il est vrai, certainement moins stable que l'anion-radical *2*, car la délocalisation de l'électron célibataire doit y être moins marquée que dans le cas du dérivé phénylé *2*. Car ce dernier, en plus des structures limites communes à *2* et à *4*, possède des formes mésomères comportant l'électron sur les sommets ortho et para des phényles en 2 et 3.

La transformation inattendue de *1* en *3* est à rapprocher des extensions de cycle qui ont été effectuées par Radulescu et Gheorgiu ([41]) ([42]) sur des indanediones-1,3 alcoylées ou phénylées en 2 et portant en plus sur le sommet 2 un méthylène actif : sous l'action des alcoolates alcalins en présence d'air, ces indanediones se transforment par transposition et autoxydation en naphtoquinones-1,4 disubstituées en 2 et 3. Ainsi, la phényl-2 carbéthoxyméthyl-2 indanedione-1,3, *8*, donne-t-elle dans ces conditions la phényl-2 carbéthoxy-3 naphtoquinone-1,4, *11*.

Le mécanisme que nous proposons pour expliquer notre transformation repose sur la facile ouverture de l'un des cycles indanedione disubstituée de *1* conduisant au carbanion *5*. Celui-ci attaque aussitôt l'un des carbonyles de l'autre cycle indanedione encore intact et provoque un réarrangement des liaisons de ce cycle aboutissant à l'anion *6* qui s'aromatise en *7* par perte d'acide phtalique, à la suite d'une nouvelle coupure hydrolytique. L'anion hydroquinonique *7* s'autoxyde en quinone *3* en deux étapes, le départ d'un premier électron donnant tout d'abord la semiquinone inter-

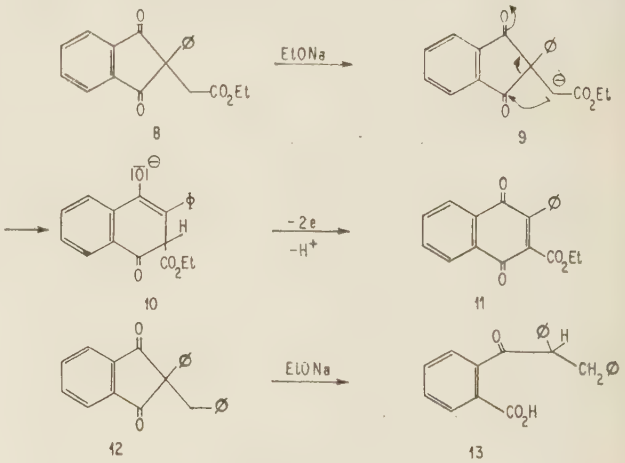
([40]) J. E. WERTZ et J. L. VIVO, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 479.
([41]) D. RADULESCU et G. GHEORGIU, *Chem. Ber.*, 1927, **60**, 186.
([42]) G. GHEORGIU, *C. R. Acad. Sci.*, 1934, **198**, 755.



médiaire *2* et celui d'un second conduisant à la diphényl-2,3 naphtoquinone-1,4, *3*.

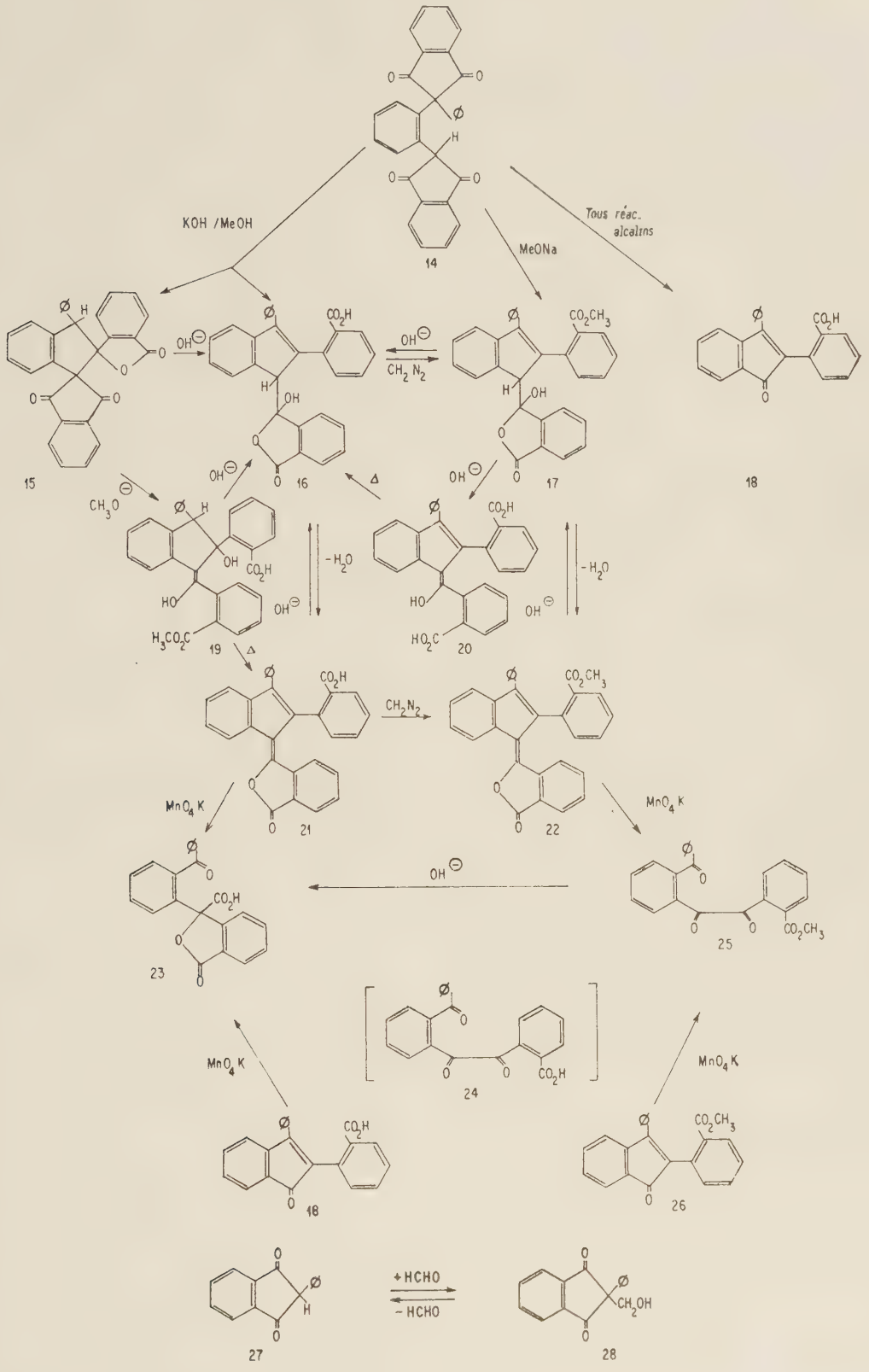
On peut, d'une façon analogue, interpréter les agrandissements de cycle de Radulescu et Gheorgiu [41] [42]. Ainsi, par suite de la présence d'une fonction ester chez la phényl-2 carbéthoxyméthyl-2 indanedione-1,3, *8* il se forme facilement en milieu alcalin le carbanion, *9*, dont le pouvoir nucléophile est supérieur à celui de l'agent alcalin : il s'ensuit que, au lieu de la coupure prévue du cycle de l'indanedione, il se produit une condensation conduisant à *10*, forme tautomère de l'anion d'une naphtohydroquinone. Par oxydation de *10* on obtient la phényl-2 carbéthoxy-3 naphtoquinone-1,4, *11*.

Ces mêmes considérations justifient l'échec de la transformation de la phényl-2 benzyl-2 indanedione-1,3, *12* : en place de la naphtoquinone *3* attendue, Gheorgiu [42] n'a isolé que l'acide d'ouverture *13* [43]. Ici, faute de fonction activante, la formation d'un carbanion analogue à *9* n'est pas possible et le cycle de l'indanedione se trouve tout simplement clivé par le milieu alcalin [44].



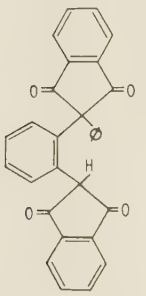
[43] Gheorgiu obtient l'acide *13*, et non son ester éthylique, par action de l'éthylate de sodium sur *12* : il y a lieu de supposer qu'il se produit, lors de la dilution aqueuse du milieu alcalin, une saponification de la fonction ester éthylique. Une telle saponification apparaît donc particulièrement aisée.

[44] La transformation du déhydrodimère *1* en acide phtalique et diphényl-2,3 naphtoquinone-1,4, *3*, sous l'action des bases et en atmosphère d'azote, vient d'être publiée par F. M. BERINGER et S. A. GALTON (*J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 3250). Grâce à l'obligeance de ces auteurs, nous avons eu communication de leurs résultats en fin de travail. Le mécanisme que nous admettons est identique au leur sauf en ce qui concerne la dernière étape, l'oxydation du dianion de la diphényl-2,3 naphtohydroquinone-1,4, *7* en quinone *3*, car nous opérons à l'air. Dans nos conditions, il est probable que c'est l'oxygène qui est responsable de cette oxydation et qui conduit intermédiairement à la semiquinone *2*. Il est bien connu en effet que l'autoxydation des hydroquinones en milieu fortement alcalin s'effectue par l'intermédiaire des semiquinones correspondantes. Il est à remarquer toutefois que la semiquinone ne précipite que si la solution n'est pas trop diluée, sinon elle s'autoxyde directement en naphtoquinone sans qu'on puisse l'isoler.

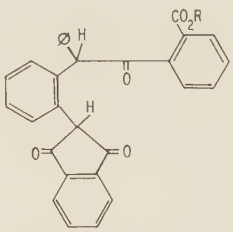

KOH /MeOH
MeONa
Tous réac. alcalins
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
CH_2N_2
MnO_4K
$OH^\ominus$
$-H_2O$
Δ
+HCHO
-HCHO

II. Action des alcalis sur le déhydrodimère *14* (*)

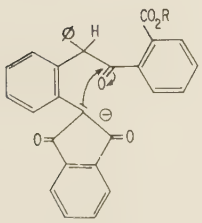
Comportement en milieu alcalin des indanediones mono et disubstituées. — Le déhydrodimère *14* présente en sa structure deux motifs d'indanediones différentes : monosubstituée et disubstituée. Il était souhaitable d'étudier séparément le comportement de chacun de ces motifs en milieu alcalin pour tenter de prévoir l'évolution de *14* dans ces conditions.



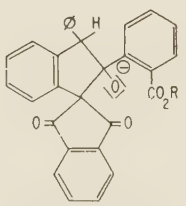
14



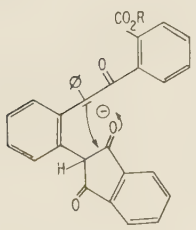
29 R = H ou CH_3



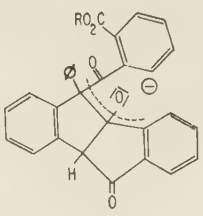
29 a R = H ou CH_3



30 R = H ou CH_3



29 b R = H ou CH_3



31 R = H ou CH_3

Les diarylindanediones-1,3 ont une grande tendance à se cliver en milieu alcalin pour donner un acide du type *o*.désylcarboxylique éventuellement générateur de carbanion, comme nous l'avons vu tout au long de cette étude. La coupure est évidemment beaucoup moins facile [46] lorsqu'il n'y a plus qu'un seul substituant en position 2, comme c'est le cas pour la phényl-2 indanedione-1,3, *27*, que l'on récupère, inaltérée, après un reflux dans les alcalis aqueux.

Mais avec les monoarylindanediones on peut s'attendre à des réactions de cétolisation si l'on est en présence d'un autre dérivé carbonylé. Ainsi la phényl-2 indanedione-1,3, *27*, réagit-elle avec une solution de soude saturée en trioxyméthylène pour donner l'hydroxyméthyl-2 phényl-2 indanedione-1,3, *28*. Remarquons que cette réaction est d'autant plus facile que le milieu est moins fortement alcalin, car les ions $OH^{\ominus}$ catalysent la réaction inverse [47] : le composé *28* redonne de la phénylindanedione et du formaldéhyde par rétrocétolisation quand on le soumet à l'action des alcalis.

Ces deux comportements différents : coupure des diarylindanediones et condensation des monoarylindanediones avec des corps carbonylés, nous ont paru susceptibles d'expliquer l'essentiel des transformations complexes que subit, sous l'action des alcalis, le déhydrodimère *14* de la phénylindanedione *27*.

Mécanisme supposé des transformations. — On peut, en effet, supposer que, dans un premier temps, l'agent alcalin ouvre le cycle de l'indanedione disubstituée en conduisant à l'espèce *29*. En fait, celle-ci peut donner naissance à deux carbanions différents *29a* et *29b*. On peut alors envisager, dans un second temps, deux modes de condensation intramoléculaires et réversibles aboutissant chacun à la constitution d'un nouveau cycle indanique. Le premier à partir de *29a* crée le cétol *30*. Le second, selon *29b*, c'est-à-dire par condensation du carbanion de désoxybenzoïne sur un carbonyle de l'indanedione donne *31*.

En bref, l'action des alcalis sur *14* paraît pouvoir conduire à deux cétols, *30* et *31*, pour lesquels diverses modifications de structure de moindre importance peuvent intervenir ultérieurement.

Conditions opératoires et produits obtenus. — En fait, l'action de la potasse méthanolique sur le déhydrodimère *14* nous a fourni quatre composés possédant le squelette indanique : l'un, neutre, auquel nous avons attribué la structure *15* dérivant de *30* par une simple lactonisation ; deux autres, acides, *16* et *17*, provenant de *30* par une déshydratation intracyclique avec ouverture simultanée du cycle de l'indanedione disubstituée ; enfin, nous avons obtenu dans chaque attaque alcaline de *14*, avec un faible rendement (4 p. 100), de l'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*.

Nous montrerons par la suite que l'acide *18* ne peut provenir d'une autoxydation en milieu alcalin de *15*, *16* ou *17*, car, dans de telles conditions, ces corps conduisent à d'autres composés. L'acide *18* ne résulte donc pas d'une évolution de l'espèce *30* ; il est, par contre, possible d'expliquer sa formation à partir de

(*) Une partie de ces résultats a été publiée dans une note aux Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences [45].

[45] J. RIGAUDY et Ph. AUBRUN, *C. R. Acad. Sci.*, 1963, **257**, 933.

[46] J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Cahiers de Synthèse Organique*, Masson et Cie, éd., Paris, 1959, **5**, 246.

[47] J. MATHIEU et A. ALLAIS, *Cahiers de Synthèse Organique*, Masson et Cie, éd., Paris, 1957, **3**, 102.

l'intermédiaire *31*. L'aromatisation de cet intermédiaire, par perte des éléments de l'acide phtalique, conduit à l'indène *32* qui possède un hydrogène situé sur un C tertiaire (en α d'un phényle, d'un benzoyle et d'une double liaison éthylénique) et dont l'autoxydation doit être particulièrement aisée. La décomposition de l'hydroperoxyde *33* donne l'acide diphénylindone *o*.carboxylique *18*.

L'action prolongée de la potasse méthanolique transforme finalement *14* dans le seul acide *16*. Dans des conditions plus modérées, il est possible d'isoler l'acide *17* et aussi le produit neutre *15*, bien que ce dernier soit lui-même très sensible aux alcalis.

Ainsi l'acide *16* est-il avantageusement préparé (Rdt : 70 p. 100) par un reflux durant 3 heures de *14* dans de la potasse aqueuse additionnée du minimum de méthanol nécessaire pour favoriser la dissolution.

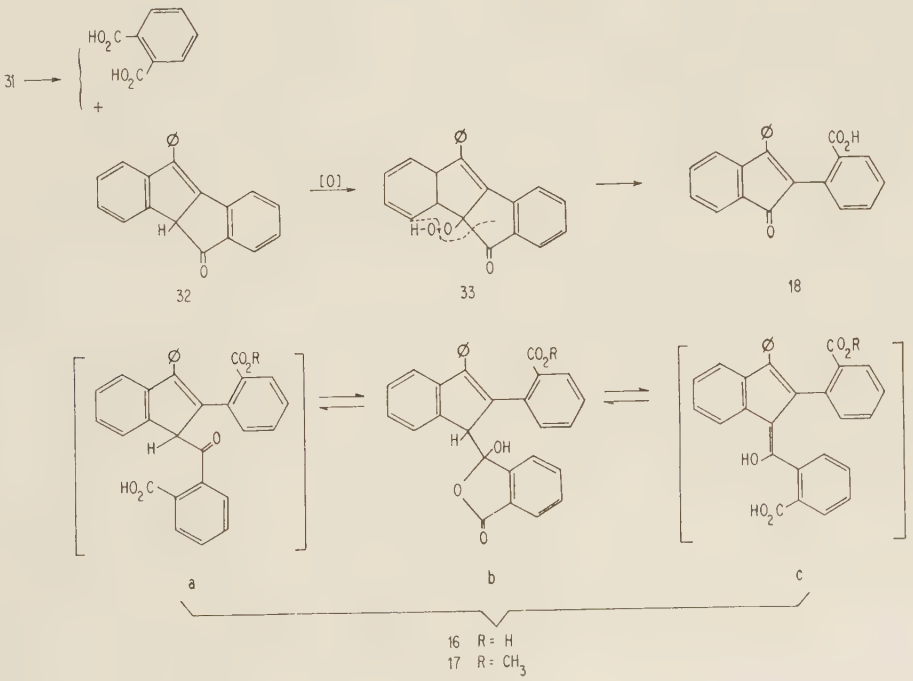
L'acide *17* est le seul composé obtenu (Rdt : 82 p. 100) lorsqu'on soumet *14* à l'action d'une solution méthanolique froide de méthylate de sodium ; traité par un reflux de 3 heures dans la soude aqueuse, il donne l'acide *16*.

Le produit neutre *15* n'a pu être isolé qu'en faible quantité (Rdt inférieur à 35 p. 100), à côté de l'acide *17* (Rdt : 39 p. 100), du mélange complexe recueilli après un reflux dans la potasse méthanolique juste suffisant (5 minutes) pour avoir une transformation intégrale de *14*. Le produit neutre *15* est rapidement converti en acide *16* par une brève action ultérieure de la potasse méthanolique tiède.

Structures des acides *16* et *17*. Leurs produits de déshydratation. — Voici les raisons qui nous ont conduit à retenir les structures *16* et *17* pour les deux composés acides :

1° **Fonctions acide.** — Les déterminations analytiques et le titrage acidimétrique montrent d'abord que l'acide *16* est un diacide en C_{30} (le même nombre d'atomes de C que le déhydrodimère *14*) alors que *17* est un monoacide dont la formule brute ne diffère de celle du précédent que par un CH_2 supplémentaire. *17* étant convertible en *16* sous l'influence de la soude aqueuse, et l'action d'une molécule de diazométhane transformant principalement *16* en *17* (isolé avec un rendement de 58 p. 100 à côté de résines incristallisables), on en déduit que *17* est un monoester méthylique du diacide *16*. Ceci ne semble pas surprenant, car *17* est le seul composé à se former dans des conditions (action de CH_3ONa dans CH_3OH) où l'attaque de *14* ne peut être imputée qu'au seul nucléophile $CH_3O^{\ominus}$. La fonction acide de *17* et celle des deux fonctions acide de *16* qui n'est pas impliquée dans les deux transformations inverses estérification-saponification, doivent se trouver, au moins à l'état cristallisé, sous forme de γ-lactol. En effet, on retrouve, dans les spectres infrarouge de ces composés, des bandes qui peuvent être assignées à la fonction γ-lactol [12] (pour *16*, ν_{OH} : 3 220 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$: 1 742 cm^{-1} ; pour *17*, ν_{OH} : 3 250 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$: 1 737 cm^{-1}). Cette fonction γ-lactol (*b*) [48], l'une des trois formes tautomères possibles, à côté de la forme céto-acide (*a*) et de la forme énol-acide (*c*), doit correspondre à la partie indanedione disubstituée de *30* qui s'est trouvée clivée par les alcalis. Dans le cas

[48] La molécule *16b*, comme *17b*, comporte 2 carbones asymétriques, il doit lui correspondre 2 racémiques : un « érythro » et un « thréo ». Nous n'avons pu isoler qu'un seul racémique pour chaque acide, sans pouvoir indiquer à quelle série il appartenait.



du diacide *16*, nous pensons avoir isolé fortuitement la forme tautomère énol-acide *16c* : cette obtention sera traitée dans un paragraphe spécial (voir ci-dessous).

En ce qui concerne le composé *17*, préparé par action de CH_3ONa donc de l'ion $CH_3O^{\ominus}$ sur *14*, il est étonnant d'y déceler une fonction acide. En effet, l'ouverture de l'indanedione de l'intermédiaire *30* devait logiquement donner naissance à une fonction ester méthylique : on peut penser qu'il se forme primitivement une fonction ester, mais que celle-ci se trouve hydrolysée lors de la dilution aqueuse du milieu. On peut se rappeler qu'une même sensibilité à l'hydrolyse avait été envisagée pour l'ester éthylique de l'acide *13* ([43]).

2° **Squelette.** — Les acides *16* et *17* se déshydratent aisément dans diverses conditions (chaleur, anhydride acétique en pyridine, acide sulfurique concentré) pour donner chacun un produit rouge : à partir de *16* on isole un acide en C_{30} ; à partir de *17*, un produit neutre dont la formule brute comporte un CH_2 de plus que celle de l'acide. Des deux composés rouges, le neutre est l'ester méthylique de l'acide, car on peut l'obtenir par action du diazométhane sur l'acide. L'oxydation permanganique de ces deux composés dans l'acétone permet de leur assigner respectivement les structures *21* et *22* où apparaît une double liaison exocyclique (malgré des chromatographies sur gel de silice, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence les deux autres isomères géométriques et c'est arbitrairement que nous avons représenté en position « trans » les groupements phtalide et indène). En effet, cette oxydation détermine deux coupures aux niveaux des doubles liaisons. La première sépare le motif phtalide que l'on retrouve sous forme d'acide ou d'anhydride phtalique. La seconde ouvre le cycle de l'indène et aboutit aux mêmes corps que ceux qui ont été obtenus dans une oxydation analogue de l'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*, et de son ester méthylique, *26* : l'acide rouge *21*, de même que l'acide *18*, conduit à l'acide *23*, produit du réarrangement benzilique de l'acide *24* non isolé ; l'ester rouge *22*, de même que l'ester *26* conduit à l'ester possédant un groupement α-dicétonique *25* (voir 2e chapitre).

On peut régénérer les acides *16* et *17* par hydratation en milieu alcalin des produits rouges correspondants. L'acide *21* se retransforme en acide *16* par simple dissolution dans la soude N (Rdt : 83 p. 100) ; de même, l'ester *22* redonne l'acide-ester *17* (Rdt : 72 p. 100), mais la réaction, plus difficile, nécessite un long reflux (2 heures) dans la potasse hydrométhanolique. Remarquons ici la notable résistance des fonctions ester de *17* et *22* à la saponification, phénomène déjà constaté dans le cas de l'acide-ester *17* lors de sa préparation.

Nous concluons de ces résultats que les acides primitifs *16* et *17* possèdent le même squelette carboné que les composés rouges et en particulier, qu'ils comportent un squelette indénique.

3° **Position de la double liaison.** — Ce cycle de transformations inverses déshydratation-réhydratation ne permettait cependant pas de localiser avec sûreté la position de la double liaison dans les acides *16* et *17*, car l'une et l'autre des deux positions possibles, 1-2 et 2-3, rendent aussi bien compte des faits expérimentaux qui viennent d'être exposés.

Il paraissait *a priori* probable que la double liaison se trouvait en 2-3 d'après ce que l'on sait des diphénylindènes où l'isomère 2-3 est plus stable que l'isomère 1-2 ([49]). Nous pensons qu'elle est également en 2-3 dans le cas des acides *16* et *17*, car par une autoxydation de ces produits en milieu neutre (benzène bouillant) suivie d'un traitement aux alcalis, on isole des produits qui correspondent à la dégradation d'une fonction hydroperoxyde *34* formée intermédiairement sur le C_1. Dans le cas de *16*, on recueille de l'acide phtalique et de l'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*, avec des rendements respectifs de 68 p. 100 et de 57 p. 100 ; dans le cas de *17*, il se produit simultanément une saponification de la fonction ester et l'on obtient les mêmes acides avec des rendements respectifs de 61 p. 100 et 55 p. 100.

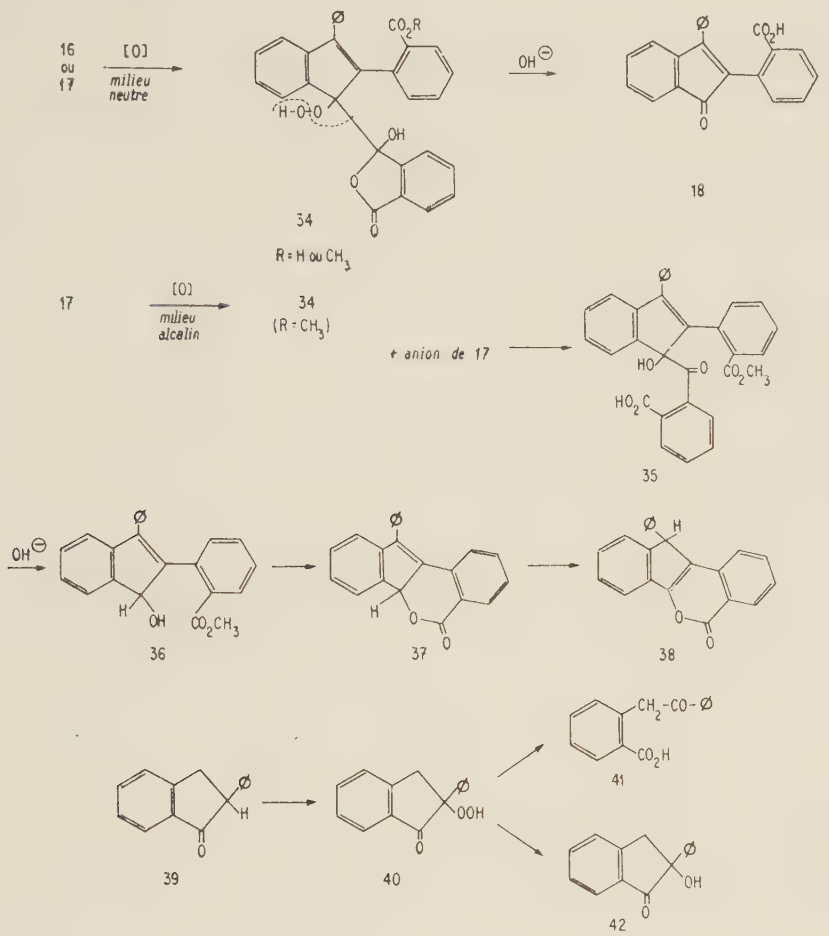
Il est à noter que si l'on opère directement l'autoxydation de l'acide-ester *17* en milieu alcalin, les résultats en sont différents : il se forme, à côté d'acide phtalique (Rdt : 79 p. 100), un corps neutre (Rdt : 73 p. 100) dont nous montrerons plus loin qu'il est l'isocoumarine *38*. On pourrait même en déduire que la double liaison indénique se trouvait primitivement en 1-2. Mais il faut remarquer que l'autoxydation s'effectue cette fois sur un anion résonnant dont la présence est indiquée par la couleur jaune de la solution.

Dans ce cas, on peut supposer que l'hydroperoxyde *34* formé intermédiairement se trouve réduit par cet anion et conduit au carbinol *35* qui peut alors subir la coupure alcaline des benzoïnes ([33]) en acide phtalique et indénol *36*. Une transestérification fournit alors la dihydroisocoumarine *37* dont on peut prévoir la grande tendance à l'aromatisation qui l'isomérise en l'isocoumarine *38*. Ce mécanisme qui repose sur le pouvoir réducteur d'un ion carbéniate peut être également invoqué pour expliquer la formation de la phényl-2 hydroxy-2 indanone, *42*, à côté de l'acide *41* de dégradation de l'hydroperoxyde *40*, dans l'autoxydation de la phényl-2 indanone, *39* ([50]).

Il est à noter qu'en milieu alcalin, le diacide *16* s'autoxyde aussi, mais ne conduit qu'à un corps amorphe à caractère acide. D'après sa composition centésimale, il comporte en sa molécule deux atomes d'oxygène de plus que le diacide *16*, et a un indice d'hydrogène

([49]) A. OREKHOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1919, **25**, 598.

([50]) W. v. MILLER et ROHDE, *Chem. Ber.*, 1892, **25**, 2095.



mobile égal à 3. Cet acide amorphe est identique à celui obtenu par oxydation de l'acide-ester *17* au moyen d'une solution sodique de MnO_4K, suivie de la saponification de la fonction ester. Son étude est provisoirement laissée de côté.

L'acide jaune *20*, forme tautomère instable de l'acide *16*. — Lors d'un essai de saponification de l'acide-ester *17*, nous avons isolé, en opérant de la façon habituelle, un acide jaune, *20*, qu'un chauffage dans l'éthanol a instantanément transformé en diacide *16* (forme tautomère *b*) ; cet essai n'a pu être reproduit, et, malgré des modifications apportées dans le mode d'acidification de la liqueur alcaline, nous n'avons jamais plus séparé cet acide jaune. Nous pensons que l'acide jaune *20* est un isomère du diacide *16*, et, plus précisément, qu'il est sa forme tautomère énol-acide instable *16c*. En effet, si le spectre infrarouge est en accord avec une telle hypothèse (ν_{OH} : 3 560 cm^{-1} (hydroxyle énolique non lié), large bande vers 3 200 cm^{-1} (hydroxyle chélaté), 2 660 et 2 570 cm^{-1} (hydroxyle acide) ; $\nu_{C=O}$: 1 685 cm^{-1} (acide) ; $\nu_{C=C}$: 1 630 cm^{-1}), le tracé du spectre ultraviolet et visible, parallèle à celui de l'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*, indique une nette analogie entre les deux systèmes résonnants. Cet argument nous semble avoir quelque poids en raison des importants changements apportés au profil des courbes d'absorption par une légère modification de la molécule : les acides *18* et *21* dont les systèmes résonnants ne sont pas très différents ont des spectres très dissemblables (fig. 1).

Le produit neutre *15*. Structure. — Quant au produit neutre, la structure *15* que nous lui avons attribuée repose sur sa transformation ultérieure, par simple dissolution dans la potasse méthanolique tiède, en diacide *16* et sur l'examen de son spectre infrarouge qui traduit la présence d'un groupement indanedione-1,3 ($\nu_{C=O}$: 1 736 et 1 702 cm^{-1}) et d'une fonction γ-lactone ($\nu_{C=O}$: 1 774 cm^{-1}).

Il y a une apparente contradiction entre la labilité de *15* en milieu alcalin, justifiée par la présence d'un groupement indanedione disubstituée, et sa lente disparition au cours du temps lors de sa préparation

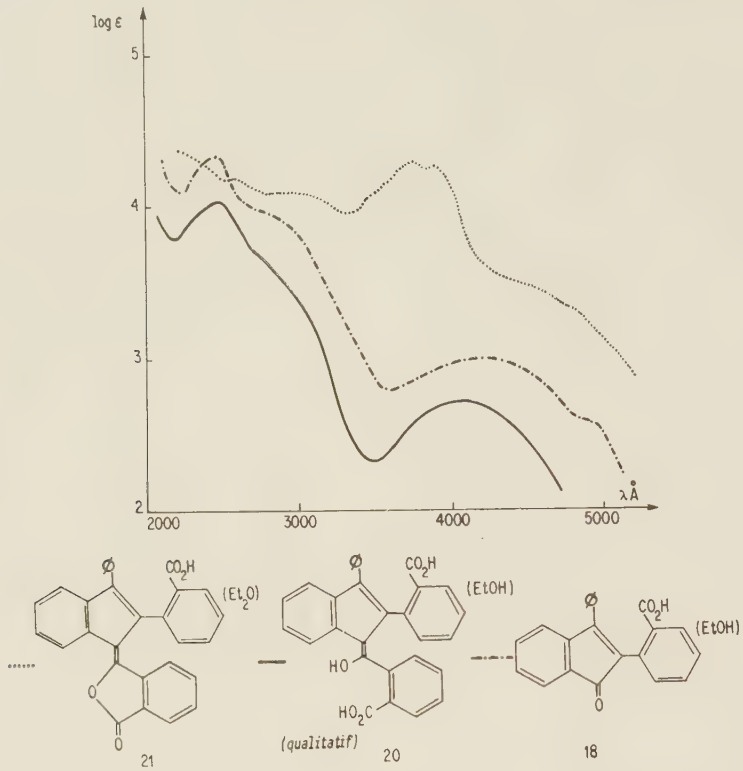


FIG. 1.

par reflux de *14* dans la potasse méthanolique : si, après 5 minutes de réaction, on isole *15* avec 35 p. 100 de rendement, au bout d'une heure, on en sépare encore 8 p. 100.

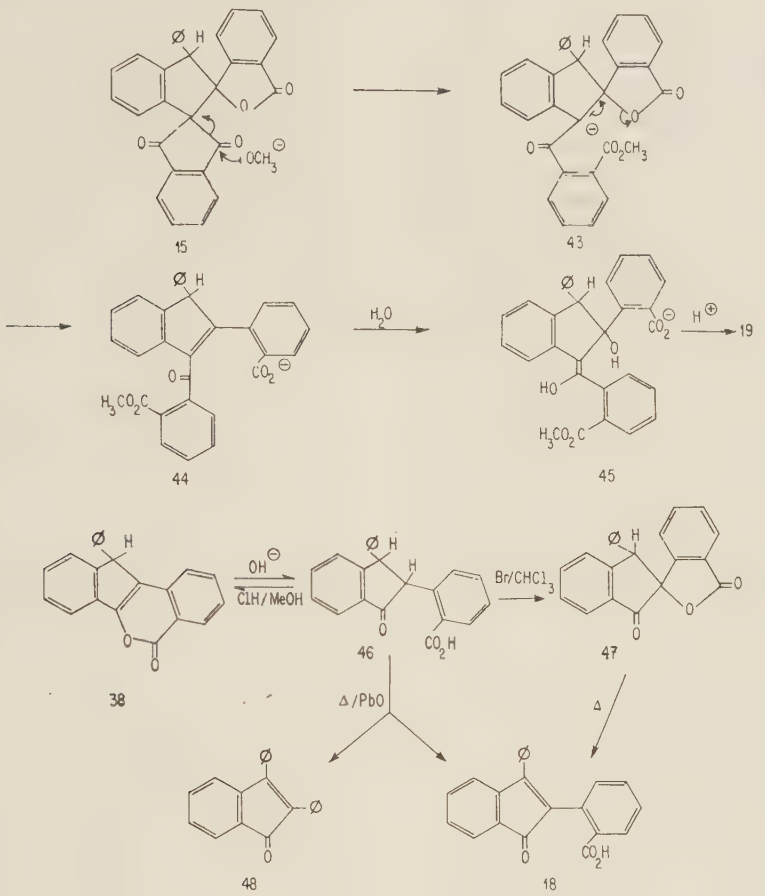
Cela tient à ce que, dans le milieu alcalin qui transforme *14* en *15*, la γ-lactone n'est pas encore formée, puisqu'aucun composé neutre ne précipite aussi bien lors de la réaction que par dilution aqueuse de la solution. Il est probable que l'équilibre entre *29a* et *30* est déplacé en faveur de *29a* qui comporte le doublet libre particulièrement stabilisé par résonance. Toutefois, la concentration de *29a*, donc le rendement potentiel en *15*, diminue au cours du temps par déplacement de l'équilibre car *30* peut se déshydrater, ce qui entraîne une ouverture du cycle de l'indanedione disubstituée et la formation de l'acide-ester *17*. On peut, de plus, admettre que la première attaque du déhydrodimère *14* par les alcalis est menée principalement par l'ion $CH_3O^{\ominus}$ car on recueille également dans la réaction de l'acide-ester *17* et car la facile lactonisation de *30* en *15* s'explique mieux, semble-t-il, si elle résulte d'une transestérification que si elle est le produit d'une simple estérification.

Le produit neutre *15*. Actions de la potasse méthanolique et du méthylate de sodium. — Les considérations précédentes impliquent que dans l'hydrolyse de *15* en *16* par la potasse méthanolique, l'ouverture de la fonction indanedione disubstituée est plus rapide que la saponification de la fonction γ-lactone puisqu'il se produit une évolution vers le diacide *16* plutôt qu'une rétrogradation vers *30*, puis *29a*.

Il est à remarquer que l'action d'une solution méthanolique de méthylate de sodium sur *15* ne donne pas *16*, mais conduit à un monoacide jaune, en C_{31}, présentant un indice d'hydrogène mobile de 2,5. Cet acide jaune est converti en diacide *16* par dissolution dans la soude aqueuse tiède, et en acide rouge *21* par pyrolyse (cette réaction montre sans ambiguïté que la fonction ester méthylique résulte de la méthanolyse de l'indanedione de *15*). D'après ces réactions et l'examen du spectre infrarouge (ν_{OH} : 3 500 cm^{-1} (alcool), 2 680 et 2 580 cm^{-1} (acide) ; $\nu_{C=O}$: 1 716 cm^{-1} (ester), 1 678 cm^{-1} (acide) ; $\nu_{C=C}$: 1 628 cm^{-1}), la structure qui nous paraît pour l'instant la plus probable pour cet acide est la structure *19* dans laquelle le carbonyle se trouve sous la forme tautomère énolique.

L'interprétation de la formation de *19* se heurte à la difficulté suivante : tandis que l'attaque de l'indanedione disubstituée de *15* par $CH_3O^{\ominus}$ conduit normalement à un ester, la méthanolyse de sa γ-lactone crée une fonction acide, alors qu'on attendait théoriquement une seconde fonction ester. On peut supposer que cette dernière s'est rapidement hydrolysée au moment de la dilution aqueuse du milieu. On peut aussi admettre que l'anion *43*, qui résulte de l'attaque de $CH_3O^{\ominus}$ sur le motif indanedione, se réarrange en *44* ; par fixation

d'eau aux extrémités de son système conjugué, *44* peut conduire à *19* par l'intermédiaire de *45*.



L'isocoumarine *38*. — Nous avons vu que l'autoxydation de l'acide-ester *17* en milieu alcalin le scindait en acide phtalique et isocoumarine *38*. Ces produits sont également obtenus lorsqu'on traite par l'eau oxygénée les acides *17* (Rdts respectifs : 68 et 66 p. 100) et *16* (Rdts respectifs : 90 et 20 p. 100) en solution alcaline concentrée.

La structure *38* donnée à ce composé neutre est suggérée par les données du spectre infrarouge où l'on reconnaît la présence d'une fonction δ-lactone ($\nu_{C=O}$: 1 730 cm^{-1}) et d'une double liaison ($\nu_{C=C}$: 1 620 cm^{-1}). Elle repose en fait sur le résultat de l'hydrolyse alcaline.

Par une courte ébullition dans la potasse méthanolique, le produit neutre est transformé en un monoacide incolore (la réaction inverse se réalise par reflux dans du méthanol chlorhydrique à 5 p. 100) auquel on peut attribuer la structure *46* sur la base des faits suivants :

A. Cet acide comporte une fonction cétone énolisable (couleur jaune en solution alcaline ; indice d'hydrogène mobile égal à 1,5).

B. Il donne un mélange constitué par de l'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*, et par son produit de décarboxylation, la diphénylindone, *48*, lors d'une pyrolyse sur oxyde de plomb (PbO), suivant une technique qui a permis de déshydrogéner la diphényl-2,3 indanone ([51]).

C. Il est oxydé par une solution chloroformique de brome en un composé neutre, incolore, dont le spectre infrarouge présente les bandes d'une γ-lactone ($\nu_{C=O}$: 1 775 cm^{-1}) et d'une cétone ($\nu_{C=O}$: 1 725 cm^{-1}). Comme une pyrolyse le convertit en acide *18*, ce dernier produit neutre est donc le composé lactonique *47*.

Ainsi pouvons-nous, de proche en proche, attribuer les structures *46* au monoacide possédant une fonction cétone énolisable, et *38* au composé neutre, produit d'oxydation en milieu alcalin des acides *16* (*) et *17*.

([51]) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE, *Bull. Soc. chim. France*, 1928, **43** (4), 1381.

(*) Notons que le faible rendement (20 p. 100) en isocoumarine *38*, formée à partir du diacide *16*, est dû à une fraction, acide, à odeur phénolique, qu'il ne nous a pas été possible de faire cristalliser.

Partie expérimentale

I. Cas du bis(phényl-2 indanedione-1,3 yle-2), *1*

Action de la potasse méthanolique sur le bis (phényl-2 indanedione-1,3 yle-2), *1*. — On porte au reflux 10 minutes en remuant avec un agitateur, 283 mg de bis(phényl-2 indanedione-1,3 yle-2), *1*, dans 10 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100. Le produit se dissout et la liqueur vire au violet. Par dilution aqueuse (1 à 2 ml) et refroidissement, il apparaît un précipité violet qu'on lave à l'eau. Par autoxydation dans l'éthanol, les cristaux violets se transforment en diphényl-2,3 naphtoquinone-1,4, *3*, F_{inst} : 137°-138° (189 mg, 92 p. 100) (F_{litt} [52] : 138°-140°). De la liqueur alcaline, acidifiée, on isole après traitement 74 mg d'acide phtalique, F_{inst} : 235°, sans dépression avec un échantillon authentique.

Cristaux massifs jaunes, F_{inst} : 140°-141° (éthanol). Peu soluble dans l'éthanol.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_2$: Calc. p. 100 : C, 85,14 ; H, 4,55. — Tr. : C, 85,4 ; H, 4,7.

DIACÉTATE DE DIPHÉNYL-2,3 NAPHTOHYDROQUINONE-1,4. — Réduction acétylante suivant [52]. A partir de 50 mg de *3*, on obtient 38 mg (55 p. 100) de diphényl-2,3 diacétoxy-1,4 naphtalène, F_{inst} : 200°-201° (F_{litt} [52] : 196°-197°).

II. Cas du déhydrodimère *14*

Hydroxyméthyl-2 phényl-2 indanedione-1,3, *28*. — On porte au reflux 442 mg (2 millimoles) de phényl-indanedione *27* dans 3 ml de NaOH N (3 millimoles) diluée par 20 ml d'eau, avec 3 g de trioxyméthylène ajoutés en deux fois. La solution rouge se décolore progressivement en 1 h 20 mn. On l'épuise à l'éther qui est évaporé par barbotage d'air. Il reste une résine qui n'a plus qu'une faible odeur de formaldéhyde : on la reprend à l'éther qui, lavé à l'eau, conduit à 442 mg de résine légèrement jaune qui cristallise par grattage. Par lavage à l'éther, on isole 347 mg, F_{inst} : 162°-163°, de *28*.

Si on utilise un plus fort excès de soude, le temps de réaction se trouve considérablement allongé.

Feuillets rectangulaires incolores, F_{inst} : 163°-164° (benzène). Soluble dans l'éthanol et l'éther, peu soluble dans le benzène.

Anal. : $C_{16}H_{12}O_3$: Calc. p. 100 : C, 76,18 ; H, 4,80. — Tr. : C, 76,1 ; H, 4,8.

Masse moléculaire : cryoscopie dans le benzène : 4,4 mg de substance dissoute dans 10,413 g de benzène provoque un abaissement cryoscopique de 0,12° d'où $M = 258 \pm 70$ (calc. pour $C_{16}H_{12}O_3$, $M = 252,26$).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH alcoolique à 3 450 cm^{-1} (m) ; C = O d'indanedione à 1 745 cm^{-1} (m) et 1 710 cm^{-1} (F).

Rétroaldolisation de *28*. — 1° SOUS L'ACTION DES ALCALIS. — La dissolution de 50 mg de *28* dans 10 ml de soude 2,5 N contenant un peu d'alcool pour mouiller les cristaux, s'accompagne d'une coloration rouge sang. On acidifie et essore le précipité incolore : 42 mg (95 p. 100) de phénylindanedione *27*, F_{inst} : 145°-147° (en mélange avec un échantillon authentique, F : 147°-148°).

2° SOUS L'EFFET DE LA CHALEUR. — On place dans le tube amont de deux tubes à barbotage placés en série 150 mg de *28*, et dans le tube aval 20 ml d'une solution de dimédone à 20 p. 100 dans l'éthanol aqueux à 50 p. 100. Pendant qu'un courant d'air balaye l'appareil, on chauffe doucement à la flamme le premier tube au-dessus du point de fusion, jusqu'à fin de dégagement gazeux. On maintient le courant d'air encore 5 minutes. Du premier tube, on sépare après lavage à l'éthanol 83 mg (62 p. 100) de phénylindanedione *27*, F_{inst} : 147°-148°. Du second tube, après 3 heures de repos, on sépare par filtration et lavage à l'éthanol 130 mg (72 p. 100) de cristaux incolores, F_{inst} : 190°, sans dépression (F_{inst} : 190°-191°) avec le produit de condensation du formaldéhyde avec la dimédone.

Action des alcalis sur le déhydrodimère *14*. — 1° **Acide-ester *17*.** — On dissout en agitant 3,128 g de déhydrodimère *14* dans 400 ml d'une solution méthanolique de MeONa préparée à partir de 3 g de Na. Après une nuit de repos, on dilue à l'eau glacée, et acidifie la liqueur rouge et limpide. L'éther d'extraction du précipité jaunâtre conduit à des cristaux incolores souillés de résine. Après des lavages à l'éther puis à l'éthanol chaud, on recueille 2,732 g (82 p. 100) d'acide-ester *17*, F_{inst} : 210°-211° s'accompagnant d'un léger bouillonnement et d'une coloration en rouge des cristaux fondus. La chromatographie, sur gel de silice non activé, des liqueurs de lavage permet, après fixation dans le benzène, d'éluer avec le mélange benzène à 4 p. 100 d'éther 55 mg d'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*, F_{inst} : 250°-252°.

Prismes rectangulaires massifs incolores, souvent souillés en jaune par une impureté tenace, F_{inst} : 212°-213° (éthanol ou benzène). Peu soluble dans la majorité des solvants organiques. Plus soluble dans l'acétone et la pyridine. Mouillé par un peu d'alcool, il est soluble en jaune dans les alcalis aqueux.

Anal. : $C_{31}H_{22}O_5$: Calc. p. 100 : C, 78,47 ; H, 4,67 ; H_{mob}, 0,21. — Tr. : C, 78,6 ; H, 4,9 ; H_{mob}, 0,36.

[52] C. F. H. ALLEN, A. BELL, J. H. CLARK et J. E. JONES, *J. amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1617.

Masse moléculaire déterminée par acidimétrie suivie au moyen d'un *p*H-mètre. M_{tr} 431 ± 43 (calc. pour $C_{31}H_{22}O_5$: M = 474,49).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH de lactol à 3 250 cm^{-1} ; C = O de γ-lactol à 1 737 cm^{-1} (F) ; C = O d'ester à 1 720 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 310 (4,41) ; 2 750 (3,96) ; 3 120 (3,85). (KOH 0,01 N) : λ_{max} Å (log ε) : 2 750 (4,07) ; 3 870 (4,00).

2° **Diacide *16*.** — A. A PARTIR DU DÉHYDRODIMÈRE *14*. — On porte au reflux 345 mg de déhydrodimère *14* dans une solution de 20 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100 et de 100 ml d'eau. La liqueur se colore en jaune puis en rouge au fur et à mesure de la dissolution de *14*. Au bout de 3 heures, après dilution à l'eau, on acidifie la liqueur limpide. L'éther d'extraction du précipité jaunâtre conduit à des cristaux incolores souillés de résine. Après des lavages à l'oxyde d'isopropyle, on recueille 234 mg (70 p. 100) de diacide *16*, F_{inst} : 213°-215° s'accompagnant d'un léger bouillonnement et d'une coloration en rouge des cristaux fondus. On chromatographie, sur gel de silice non activé, les liqueurs de lavage amenées à sec ; après fixation dans le benzène, on élue, avec un mélange benzène à 4 p. 100 d'éther, 12 mg d'acide diphénylindone *o*.carboxylique *18*, F_{inst} : 249°-251°.

B. SAPONIFICATION DE L'ACIDE-ESTER *17*. — On porte au reflux la solution jaune de 1,1 g d'acide-ester *17* dans 40 ml de NaOH 2,5 N. Au bout de 3 heures, la couleur de la liqueur vire au brun. On dilue à l'eau, acidifie et extrait à l'éther le précipité jaunâtre. On obtient des cristaux résineux dont on isole, par lavage à l'oxyde isopropylique, 711 mg (65 p. 100) de diacide *16*, F_{inst} : 212°-214°.

Losanges incolores, F_{inst} : 223°-225° (acide acétique). Soluble dans les alcalis aqueux avec une coloration jaune ; peu soluble dans l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'éther ; très peu soluble dans le benzène, l'oxyde d'isopropyle.

Anal. : $C_{30}H_{20}O_5$: Calc. p. 100 : C, 78,25 ; H, 4,38 ; H_{mob}, 0,44. — Tr. : C, 78,0 ; H, 4,5 ; H_{mob}, 0,61.

Masse moléculaire déterminée par dosage à la potasse titrée (environ 0,01 N) d'une suspension hydroalcoolique du diacide. M_{tr} : 482 ± 25 (calc. pour $C_{30}H_{20}O_5$, M = 460,46).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH de lactol à 3 220 cm^{-1} (m) ; C = O de γ-lactol à 1 742 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 715 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éther) : λ_{max} Å (log ε) : 2 300 (4,36) ; 2 780 (3,84) ; 3 100 (3,76). (NaOH 0,1 N) : λ_{max} Å (log ε) : 2 770 (4,22) ; 3 860 (4,16).

ESTÉRIFICATION DU DIACIDE *16* EN ACIDE-ESTER *17*. — A une solution éthérée de 59 mg de diacide *16* (0,12 millimole), on ajoute 0,6 ml (0,14 millimole) d'une solution éthérée de diazométhane 0,23 M. Il se produit un dégagement gazeux. Après une nuit de repos, on opère une séparation à CO_3Na_2. La phase acide (51 mg de résine jaune) cristallise dans un mélange d'éthers éthylique et isopropylique. On recueille 35 mg (58 p. 100) d'acide-ester *17*, F_{inst} : 210°, identifié par spectrographie IR. Il n'a pas été possible de faire cristalliser tant les liqueurs de lavage de la phase acide que le résidu de la phase neutre.

Les composés rouges : l'acide *21* et l'ester *22*. — La déshydratation du diacide *16* et de l'acide-ester *17* peut être réalisée dans diverses conditions. Dans chaque cas, le diacide *16* conduit à l'acide rouge *21*, et l'acide-ester *17* à l'ester rouge *22*. On va d'abord exposer les modes de formation avant de décrire ces composés rouges.

1° **Déshydratation par l'anhydride acétique en pyridine.** — A. CAS DU DIACIDE *16*. — On ajoute 9 ml d'anhydride acétique à la solution concentrée de 266 mg de diacide *16* dans la pyridine (10 ml). La liqueur vire instantanément du jaune au rouge. Après 15 minutes de repos, on hydrolyse l'anhydride acétique pendant 1 heure à 80° par de l'eau chlorhydrique. Le précipité laiteux orangé est épuisé à l'éther qui est évaporé. Le résidu, séché en exsiccateur à KOH sous vide est lavé au benzène froid puis chaud. On recueille 206 mg (80 p. 100) d'acide rouge *21*, F_{inst} : 265°-267°.

B. CAS DE L'ACIDE-ESTER *17*. — On opère comme pour le cas du diacide *16*, mais la réaction nécessite 1 heure de reflux. L'éther d'extraction est lavé à CO_3Na_2 pour éliminer l'acide acétique et les traces d'acide-ester *17* n'ayant pas réagi. A partir de 354 mg d'acide-ester *17*, on recueille, après lavage à l'éther, 310 mg (87 p. 100) d'ester rouge *22*, F_{inst} : 202°-204°.

2° **Déshydratation par la chaleur.** — A. CAS DU DIACIDE *16*. — Dans un petit tube, on chauffe à la fusion, pendant 30 secondes, 17 mg de diacide *16*. La masse fondue rougit, sur les parois du tube se condense de la vapeur d'eau. Après refroidissement, on fait cristalliser la résine avec de l'oxyde d'isopropyle : 12 mg (70 p. 100) d'acide *21*, F_{inst} : 266°-268°.

B. CAS DE L'ACIDE-ESTER *17*. — On opère comme pour le diacide. A partir de 88 mg, on isole après cristallisation et lavage à l'éthanol, 45 mg (51 p. 100) d'ester *22*, F_{inst} : 201°-203°.

3° **Déshydratation par SO_4H_2 concentré.** — A. CAS DU DIACIDE *16*. — Le diacide *16* (19 mg) se dissout dans SO_4H_2 concentré (*d* : 1,83) avec une coloration verte. On chauffe la liqueur à 80° pendant 4 minutes. La dilution par de la glace pilée détermine la formation d'un précipité rouge. Après lavage au benzène, on obtient 10 mg (52 p. 100) d'acide *21*, F_{inst} : 268°-270°.

B. CAS DE L'ACIDE-ESTER *17*. — On opère comme pour le diacide. On caractérise, à partir d'un peu d'acide-ester *17*, de l'ester rouge *22*, F_{inst} : 196°-200°.

4° **Description.** — A. ACIDE ROUGE *21.* — Les trois modes de déshydratation fournissent le même acide, non fractionnable par chromatographie sur gel de silice non activé.

Prismes allongés rouges, F_{inst} : 272°-274° (benzène). Solvate avec l'éthanol, $F_{déc}$: 192°-194°. Soluble dans les alcalis aqueux avec une coloration jaune (voir plus bas). Peu soluble dans le benzène, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'oxyde d'isopropyle. Plus soluble dans l'éther. Soluble dans l'acétone.

Anal. : $C_{30}H_{18}O_4$: Calc. p. 100 : C, 81,43 ; H, 4,10 ; H_{mob}, 0,22. — Tr. : C, 81,6 ; H, 4,2 ; H_{mob}, 0,35.

Masse moléculaire. Ne peut être déterminée par acidimétrie à cause de l'hydratation immédiate en diacide *16.*

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH d'acide dimérisé à 2 670 cm^{-1} (f) et 2 550 cm^{-1} (f) ; C = O de γ-lactone à 1 775 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 685 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 610 cm^{-1} (f).

Spectre UV (éther) : λ_{max} Å (log ε) : ondulations vers 2 200 (4,36), 2 520 (4,17), 2 900 (4,08) ; doublet à 3 730 (4,37) et 3 880 (4,35).

B. ESTER ROUGE *22.* — Les 3 modes de déshydratation fournissent le même composé, non fractionnable par chromatographie sur gel de silice activé.

Feuillets hexagonaux rouges, F_{inst} : 211°-213° (éthanol). Peu soluble dans l'éthanol, un peu plus dans l'éther, le benzène. Soluble dans l'acétone.

Anal. : $C_{31}H_{20}O_4$: Calc. p. 100 : C, 81,56 ; H, 4,42. — Tr. : C, 81,3 ; H, 4,2.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O de γ-lactone à 1 778 cm^{-1} (F) ; C = O d'ester à 1 716 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 608 cm^{-1} (f).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : ondulations vers 2 300 (4,23), 2 800 (3,99) ; doublet à 3 730 (4,14) et à 3 880 (4,10).

ESTÉRIFICATION DE L'ACIDE ROUGE *21.* — A une solution éthérée d'acide rouge (100 mg ; 0,22 millimole), on ajoute 0,75 ml (0,26 millimole) d'une solution éthérée de diazométhane 0,35 M. Il se produit un dégagement gazeux, sans variation de la couleur rouge. Après une nuit de repos, la liqueur filtrée est lavée à CO_3HNa (où il ne se dissout rien). Par évaporation de l'éther, on obtient une résine qui cristallise dans l'oxyde d'isopropyle. On lave les cristaux au méthanol : 63 mg (61 p. 100) d'ester rouge, *22*, F_{inst} : 206°-208°, identifié par un spectre IR.

HYDRATATION DE L'ACIDE ROUGE *21.* — La solution de 13 mg d'acide rouge *21* dans 5 ml de NaOH N froide est jaune. Par acidification au bout de 10 minutes, il se forme un précipité incolore qui est extrait à l'éther. Il vient par évaporation de l'éther une résine jaune qui est cristallisée dans le benzène. Après 2 lavages, on recueille 10 mg (83 p. 100) de diacide incolore *16*, F_{inst} : 218°-220°, identifié par un point de fusion en mélange et par un spectre IR.

HYDRATATION DE L'ESTER ROUGE *22.* — On porte au reflux 123 mg d'ester rouge *22* dans un mélange de 15 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100 et de 100 ml d'eau. Au bout de 2 heures, on filtre le léger insoluble constitué par quelques cristaux rouges. On opère alors comme plus haut et on recueille 89 mg (72 p. 100) d'acide ester *17*, F_{inst} : 201°-203°, identifié par un spectre IR.

OXYDATION PERMANGANIQUE DE L'ACIDE ROUGE *21.* — On mélange les solutions acétoniques froides d'acide rouge *21* (155 mg dans 20 ml) et de MnO_4K (180 mg — en excès de 13 p. 100 par rapport à la théorie — dans 110 ml). Il se forme aussitôt un précipité brun. Après une nuit de repos, on filtre ce précipité, on le lave à l'eau acidulée puis à l'éther. Les phases organiques, évaporées sous vide, conduisent à une résine incolore, dont on tire, par une première cristallisation dans le benzène, 72 mg (59 p. 100) d'acide incolore *23*, F_{inst} : 130° puis 163° (F échantillon pur : 132° puis 165°-167°), identifié par spectrographie IR. Les liqueurs de lavage, amenées à sec, précipitent de nouveau dans le benzène : 30 mg (52 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 228°-230° (F_{inst} en mélange avec un échantillon authentique : 236°-238°).

OXYDATION PERMANGANIQUE DE L'ESTER ROUGE *22.* — On mélange les solutions acétoniques froides d'ester rouge *22* (1,007 g dans 800 ml) et de MnO_4K (1,2 g — en excès de 20 p. 100 par rapport à la théorie — dans 500 ml). Il apparaît un précipité brun que, après une nuit de repos, on essore et lave à l'éther. Le filtrat, évaporé, conduit à une résine qu'on lave à l'éthanol : on recueille ainsi 429 mg (51 p. 100) de cristaux jaune clair, F_{inst} : 120°-122° d'ester *25* (F échantillon pur : 120°-122°), identifié par spectrographie IR. Le précipité brun est lavé à l'eau acidulée, puis à l'éther qui fournit par évaporation une résine. On en isole, par lavage au benzène 243 mg (66 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 234°-236°.

OZONOLYSE DE L'ESTER ROUGE *22* SUIVIE D'UNE RÉDUCTION PAR IK ACÉTIQUE. — A température ordinaire, on fait passer un courant d'oxygène ozonisé à travers une solution rouge de 113 mg d'ester *22* dans 40 ml d'acétate d'éthyle : la décoloration survient en 15 minutes. On évapore le solvant à froid et le résidu est repris par 30 ml d'acide acétique, 2 ml d'eau et 450 mg de IK. La liqueur brunit. Au bout de 48 heures, on la décolore par une solution chlorhydrique d'hypophosphite de sodium, ce qui fait apparaître un précipité clair. Par évaporation de la phase éthérée d'extraction du précipité, lavée à CO_3HNa, on isole une résine jaune cristallisant par triturage en présence d'éthanol et de benzène : 44 mg (48 p. 100) de cristaux jaunes d'ester *25*, F_{inst} : 119°-120°. De la phase bicarbonatée, on retire 31 mg de cristaux incolores (72 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 230°-232°, caractérisé par un spectre IR.

Autoxydations dans le benzène de l'acide-ester *17* et du diacide *16*. — 1° CAS DE L'ACIDE-ESTER *17*. — On autoxyde pendant 75 heures par un courant d'air 207 mg d'acide-ester *17* en solution dans le benzène au reflux. La solution, incolore au début, vire à l'orange. On l'évapore sous vide, puis porte le résidu au reflux de la soude N pendant 10 minutes. On acidifie, extrait à l'éther le précipité orangé, et distille l'éther. Le résidu est chromatographié sur gel de silice non activé. Fixation dans le benzène. L'élution par le mélange benzène à 5 p. 100 d'éther (1 litre) fournit une résine orangée qui cristallise dans l'oxyde d'isopropyle : on recueille 81 mg (55 p. 100) d'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*, F_{inst} : 250°-251° (sans dépression avec un échantillon authentique). L'élution par 0,75 litre d'éther, donne des cristaux incolores souillés de résine orangée : après 2 lavages au benzène, on en tire 45 mg (61 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 230°-232°, caractérisé par un point de fusion en mélange (F_{inst} : 236°).

2° CAS DU DIACIDE *16*. — On opère comme pour l'acide-ester *17*. De 130 mg de diacide autoxydés dans le benzène bouillant pendant 86 heures, on retire 52 mg (57 p. 100) d'acide diphénylindone *o*.carboxylique, *18*, F_{inst} : 249°-251° et 32 mg (68 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 232°.

Produit neutre *15*. — On porte au reflux en agitant 945 mg de déhydrodimère *14* dans 30 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100. Le solide se dissout et la liqueur devient rouge. Au bout de 5 minutes, on dilue à l'eau et acidifie la liqueur limpide. L'éther d'extraction du précipité incolore est fractionné à CO_3Na_2. De la phase alcaline aussitôt acidifiée, on tire une résine qui cristallise dans l'éther : on recueille 370 mg (39 p. 100) de cristaux incolores, F_{inst} : 208°-210°, d'acide-ester *17* caractérisé par un point de fusion en mélange. De la phase éthérée évaporée, on retire des cristaux incolores souillés de quelques résines : par lavage à l'éther, on isole 330 mg (35 p. 100) de composé neutre *15*, F_{inst} : 261°-262°.

Si le temps de contact avec le déhydrodimère est raccourci, on récupère du produit de départ inaltéré. Si, au contraire, le temps de contact est allongé, la quantité de produit neutre recueilli diminue : au bout de 1 heure, elle n'est plus que de 8 p. 100.

Touffes d'aiguilles incolores, F_{inst} : 262°-263° (éthanol). Insoluble dans les alcalis aqueux. Peu soluble dans la plupart des solvants organiques.

Anal. : $C_{30}H_{18}O_4$: Calc. p. 100 : C, 81,43 ; H, 4,10. — Tr. : C, 81,2 ; H, 4,0.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O de γ-lactone à 1 774 cm^{-1} (F) ; C = O d'indanedione à 1 736 cm^{-1} (m) et 1 702 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 290 (4,75) ; épaulements à 2 530 (4,08) et 2 830 (3,29) ; 3 070 (2,78) ; 3 600 (2,13).

Le produit neutre *15* est inaltéré ou carbonisé par pyrolyse.

TRANSFORMATION DU PRODUIT NEUTRE *15* EN DIACIDE *16*. — On dissout à froid 37 mg de produit neutre *15* dans 5 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100. Au bout de 4 minutes, on dilue à l'eau la liqueur jaune et acidifie cette solution limpide. Après extraction à l'éther du précipité, on recueille 21 mg (55 p. 100) de diacide *16*, F_{inst} : 213°-215°, caractérisé par IR.

Acide jaune *19*. — On dissout dans une solution méthanolique tiède de MeONa préparée à partir de 1 g de Na, 371 mg de produit neutre *15*. Après 4 minutes, la dilution à l'eau de la solution jaune ne provoque aucune altération. On acidifie ; par évaporation de l'éther d'extraction du précipité jaune, on obtient une résine jaune qui cristallise en présence de méthanol. Après lavage à ce solvant et une recristallisation, on isole 268 mg (72 p. 100) d'acide *19*, F_{inst} : 192°-195° laissant une tache rouge sur le bloc de Maquenne.

Bâtonnets jaunes, F_{inst} : 192°-195° (méthanol). Soluble dans les solutions alcalines aqueuses. Très soluble dans l'éther, moins dans le chloroforme, le méthanol. Très peu soluble dans l'oxyde d'isopropyle.

Anal. : $C_{31}H_{24}O_6$: Calc. p. 100 : C, 75,60 ; H, 4,91 ; H_{mob}, 0,6. — Tr. : C, 75,6 ; H, 5,2 ; H_{mob}, 0,52.

Masse moléculaire déterminée par dosage à la potasse titrée (environ 0,01 N). Indicateur : phtaléine du phénol. M_{tr} : 503 ± 25 (calc. pour $C_{31}H_{24}O_6$: M = 492,5).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH d'alcool à 3 500 cm^{-1} (m) ; OH d'acide à 2 680 cm^{-1} (f) et 2 580 cm^{-1} (f) ; C = O d'ester à 1 716 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 678 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 628 cm^{-1} (m).

Spectre UV (éther) ; épaulements vers λ Å (log ε) : 2 300 (4,40) ; 2 700 (4,00) ; 3 180 (3,78).

HYDROLYSE EN DIACIDE *16*. — On acidifie au bout de 3 minutes la solution jaune de 50 mg d'acide *19* dans 5 ml de NaOH N tiède : le précipité est extrait à l'éther qu'on évapore. On obtient une résine jaune qui cristallise dans l'éther : 33 mg (67 p. 100) de diacide *16*, F_{inst} : 221°-223°, caractérisé par l'absence de dépression d'un point de fusion en mélange.

PYROLYSE EN ACIDE ROUGE *21*. — Dans un petit tube, on chauffe à flamme nue 11 mg d'acide jaune *19*. A la fusion, la goutte liquide vire au rouge ; on arrête le chauffage quand le bouillonnement devient visible. On cristallise la masse avec l'oxyde d'isopropyle, et on isole 8 mg (73 p. 100) d'acide rouge *21*, F_{inst} : 268°-270°, caractérisé par un spectre IR.

Forme tautomère acide-énol *20* du diacide *16*. — Dans un essai de saponification alcaline de l'acide-ester *17*, après 3 heures de reflux, l'acidification précipite des flocons jaunes difficilement solubles dans l'éther (F_{inst} environ : 220°). Après traitement, on fait cristalliser la résine très brune dans un mélange d'éther

éthylique et d'oxyde d'isopropyle. Les cristaux fondent vers 222°-224° en se colorant en rouge. Un essai de recristallisation dans l'éthanol convertit ces cristaux jaunes de *20* en diacide *16*, F_{inst} : 213°-215° (caractérisé par un spectre IR).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH énolique à 3 560 cm^{-1} (f) ; large bande d'un OH chélaté vers 3 200 cm^{-1} (m) ; OH d'acide à 2 660 cm^{-1} (f) et 2 570 cm^{-1} (f) ; C = O d'acide à 1 685 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 630 cm^{-1} (f).

Spectre UV (éther) : λ_{max} Å : 2 480 ; épaulement vers 2 800 ; 4 050 (fig. 1).

Isocoumarine *38*. — 1° ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE ALCALINE SUR L'ACIDE-ESTER *17*. — Dans un bécher de forme haute, à une solution jaune de 719 mg d'acide-ester *17* dans 8 ml de NaOH N, on ajoute, en 3 minutes, 4 ml d'eau oxygénée à 110 vol : des bulles se dégagent, la liqueur se décolore en 15 minutes et il se forme un précipité incolore. Après 1 heure de repos, on extrait à l'éther dont l'évaporation conduit à une résine avec des cristaux incolores ; après lavage à l'éthanol, on recueille 309 mg (66 p. 100) de lactone *38*, F_{inst} : 224°-225°. La phase aqueuse alcaline est acidifiée et extraite à l'éther ; on en tire une résine qu'on lave au benzène : on recueille 180 mg (68 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 222°-224°, caractérisé par l'absence de dépression d'un point de fusion en mélange.

2° ACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE ALCALINE SUR LE DIACIDE *16*. — Dans un bécher de forme haute, à une solution jaune de 223 mg de diacide *16* dans 6 ml de NaOH N, on ajoute 2 ml d'eau oxygénée à 110 vol : des bulles se dégagent, la solution se décolore lentement, mais il ne se forme aucun précipité. Après une nuit, on acidifie la liqueur toujours limpide, extrait le précipité incolore et évapore l'éther. La résine cristallise avec de l'acétate d'éthyle : 49 mg de cristaux incolores d'acide phtalique, F_{inst} : 226°-228°. Les liqueurs de lavages amenées à sec (elles ont une odeur phénolique marquée) sont chromatographiées sur gel de silice non activé. Après la fixation dans le benzène, l'élution par le benzène à 5 p. 100 d'éther donne 41 mg de résine, fluorescente en bleu, dont on tire par lavage à l'oxyde d'isopropyle 27 mg (20 p. 100) de lactone *38*, F_{inst} : 219°-221°, caractérisée par IR. L'élution par le benzène à 10 p. 100 d'éther, donne une résine qui cristallise dans le benzène : on recueille 25 mg d'acide phtalique, F_{inst} : 230° (en mélange avec un échantillon authentique, F_{inst} : 234°-235°).

En résumé, cette dégradation du diacide *16* conduit à la lactone *38* (20 p. 100) et à l'acide phtalique (90 p. 100).

Prismes massifs incolores très réfringents à fluorescence bleue, F_{inst} : 227°-228° (benzène). Peu soluble dans la majorité des solvants organiques sauf l'acétone.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_2$: Calc. p. 100 : C, 85,14 ; H, 4,55. — Tr. : C, 85,0 ; H, 4,6.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O de δ-lactone à 1 730 cm^{-1} (F) ; C = C à 1 620 cm^{-1} (m).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 320 (4,09) ; épaulements vers 2 610 (3,52) et 3 000 (3,77) ; 3 120 (3,93) ; 3 260 (3,94) ; 3 570 (3,67).

Acide (*o*.carboxyphényl)-2 phényl-3 indanone *46*. — En 4 minutes de reflux, on dissout 430 mg de lactone *38* dans 12 ml de potasse méthanolique à 10 p. 100 qui devient jaune. La liqueur demeure limpide après dilution aqueuse ; par acidification, on précipite des flocons incolores qu'on essore. Après lavage à l'acétate d'éthyle, on recueille 354 mg (78 p. 100) de cristaux incolores d'acide *46*, F_{inst} : 206°-207°.

Losanges incolores, F_{inst} : 208°-210° (acétate d'éthyle). Soluble dans les alcalis aqueux. Relativement soluble dans la plupart des solvants organiques ; peu soluble dans l'acétate d'éthyle, l'oxyde d'isopropyle.

Anal. : $C_{22}H_{16}O_3$: Calc. p. 100 : C, 80,47 ; H, 4,91 ; H_{mob}, 0,62. — Tr. : C, 80,7 ; H, 5,0 ; H_{mob}, 0,23.

Masse moléculaire déterminée par dosage à la potasse titrée (environ 0,01 N). Indicateur : phtaléine du phénol. M_{tr} = 314 ± 15 (calc. pour $C_{22}H_{16}O_3$: M = 328,35).

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : OH d'acide à 2 660 cm^{-1} (f) et 2 550 cm^{-1} (f) ; C = O de cétone à 1 715 cm^{-1} (F) ; C = O d'acide à 1 685 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éthanol) : λ_{max} Å (log ε) : 2 270 (3,95) ; 2 830 (3,20) ; épaulement vers 3 450 (2,42).

TRANSFORMATION EN LACTONE *38*.

1° PAR REFLUX DANS DU MÉTHANOL CHLORHYDRIQUE A 5 P. 100. — Au moyen d'un reflux de 3 heures de 157 mg d'acide *46* dans ce réactif. Après traitement habituel (dilution aqueuse, extraction à l'éther qu'on lave à l'eau et évapore), on isole une résine partiellement cristallisée. Par lavages à l'éther, on isole 94 mg (60 p. 100) de lactone *38*, F_{inst} : 220°-222°, identifiée par un spectre IR.

2° PAR ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN SOLUTION HYDROÉTHANOLIQUE. — A une solution jaune de 42 mg d'acide *46* dans 3 ml d'éthanol tiède, on ajoute 2 ml d'HCl concentré. Au bout de 1 minute la liqueur se décolore et des cristaux se déposent. Après 10 minutes de repos on dilue à l'eau, extrait à l'éther qui est fractionné par CO_3Na_2. La solution carbonatée fournit 25 mg d'acide de départ, F_{inst} : 205°-209°. De la phase éthérée, on recueille 3 mg de cristaux incolores à fluorescence bleue, F_{inst} : 225°, de lactone *38* (en mélange, F_{inst} : 227°).

ESSAI DE DÉSHYDROGÉNATION PAR PYROLYSE SUR PbO. — On chauffe 2 minutes à flamme nue, dans un tube à essai, un mélange intime de 40 mg d'acide *46* et de 930 mg d'oxyde jaune de plomb : la masse se colore en rouge et des vapeurs colorées se condensent sur les parois froides du tube. L'éther d'extraction de

la poudre est fractionné par lavage à CO_3Na_2. On isole, d'une part, de la diphénylindone (1 mg), F_{inst} : 149°-150°, sans dépression (150°) avec un échantillon authentique (F_{inst} : 150°-151°) et, d'autre part, de l'acide diphénylindone *o*.carboxylique *18* (2 mg), F_{inst} : 246° sans dépression (248°) avec un échantillon (F_{inst} : 252°).

Lactone neutre *47*. — On porte au reflux pendant 3 heures les solutions chloroformiques mélangées d'acide *46* (296 mg, 0,89 millimole, dans 10 ml) et de brome (6,1 ml contenant 148 mg Br, soit 1,8 milliatome). On met en évidence (papier au tournesol) le dégagement de vapeurs acides. Par évaporation du chloroforme, on obtient une masse de cristaux qui, lavés à l'éther, donnent 232 mg (74 p. 100) de lactone *47*, incolore, F_{inst} : 160°.

(Si on prolonge le reflux avec un excès de brome, on obtient des cristaux neutres incolores, F_{inst} vers 250°. Ce produit doit être le dimère au C de la lactone *47* car les spectres IR de ces deux composés présentent les mêmes bandes dans la région du carbonyle.)

Cristaux incolores dimorphes : prismes massifs (éther), F_{inst} : 163°-164° ; aiguilles feutrées (benzène), F_{inst} : 110°. Les spectres IR de ces 2 variétés sont identiques, ce qui établit leur dimorphisme.

Anal. : $C_{22}H_{14}O_3$: Calc p. 100 : C, 80,97 ; H, 4,32 ; H_{mob}, 0. — Tr. : C, 80,8 ; H, 4,4 ; H_{mob}, 0,07.

Spectre IR (en suspension dans l'huile de vaseline) : C = O de γ-lactone à 1 775 cm^{-1} (F) ; C = O de cétone à 1 725 cm^{-1} (F).

Spectre UV (éther) : λ_{max} Å (log ε) : 2 500 (4,38) ; 2 770 (3,73) ; 2 850 (3,84) ; épaulement vers 2 950 (3,60) ; 3 460 (2,51).

ISOMÉRISATION EN ACIDE DIPHÉNYLINDONE *o*.CARBOXYLIQUE *18*. — On chauffe à flamme nue doucement pour éviter la carbonisation, 43 mg de lactone *47* dans un tube à essai de 12 ml. On fait cristalliser dans le benzène les gouttelettes de condensation : on isole ainsi 35 mg (81 p. 100) de cristaux orangés d'acide *18* caractérisé par l'absence de dépression d'un point de fusion en mélange.

Autoxydation de l'acide-ester *17* dans une solution aqueuse de CO_3Na_2. — On fait passer un courant d'air dans une liqueur jaune de 150 mg d'acide-ester *17* dans 50 ml de solution à 10 p. 100 de CO_3Na_2. La solution se décolore en 3 jours et précipite des cristaux incolores. L'éther d'extraction fournit une résine qui cristallise dans l'éther : on en retire 71 mg (73 p. 100) de lactone *38*, F_{inst} : 223°-224°, identifiée par un point de fusion en mélange. Par acidification de la liqueur carbonatée et traitement, on isole 37 mg (79 p. 100) d'acide phtalique, F_{inst} : 232°-234°, caractérisé par un spectre IR.

Autoxydation du diacide *16* dans une solution aqueuse de CO_3Na_2. — On autoxyde une solution aqueuse carbonatée de 76 mg de diacide *16*. La liqueur ne se décolore pas. Au bout de 40 heures, on acidifie la solution jaune limpide et traite de la façon habituelle. Par trituration de la résine acide avec du benzène (il n'y a pas de phase neutre), on arrive à la mettre en une poudre légèrement jaune à fluorescence vert pâle : 27 mg à la fusion mal définie, vers 200°, s'accompagnant d'un bouillonnement.

Le spectre IR, aux larges bandes, de cette résine pulvérulente, paraît identique à celui de la résine acide, F_{inst} : 222°-224°, qui est obtenue par oxydation permanganique de l'acide-ester *17* dans l'acétone. Ce dernier échantillon a été analysé.

Anal. : $C_{30}H_{20}O_7$: Calc. p. 100 : C, 73,16 ; H, 4,09 ; 1 H_{mob}, 0,2. — Tr. : C, 73,4 ; H, 4,2 ; H_{mob}, 0,59.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectrographie de masse.
Exemples récents de fragmentation dans la chambre d'ionisation

Vu et approuvé :
Paris, le 13 décembre 1963
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

P. AUBRUN

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1964, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4119, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4835. — 7-1964.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 9**, 1964